JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **434.**

1923

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
364289
v.434-436
1923-24

Digitized by Google

Inhalt des 434. Bandes.

Seite

Diels, Otto, Zur Kenntnis der aus Aldehyden und 1,2-Diketonen entstehenden Reaktionsprodukte 1

Steinkopf, Wilhelm, Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper XIV: Über die Darstellung von Nitroessigsäureestern und die Alkylierung ihrer Silbersalze 21

Ziegler, Karl, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: I. Über Tetra-aryl-allyl-Radikale und ihre Derivate 34

Bergmann, Max, Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen VIII 79

Willstätter, Richard, Otto Wolfes und Horst Mäder, Synthese des natürlichen Cocains 111

Auwers, K. v., Über den Verlauf von Anlagerungen an Verbindungen mit einer gehäuften Konjugation.

I. Auwers, K. v., und J. Heyna, Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Sorbinsäuren und verwandte Verbindungen . 140

II. Auwers, K. v., und W. Müller, Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Cinnamyliden-derivate 165

Wieland, Heinrich, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge VI 185

Brill, Rudolf, Über Seidenfibroin I 204

Ruzicka, L., Bemerkungen zur Abhandlung von S. Nametkin über „Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher- und Camphenilonreihe" 217

Borsche, W., und E. Lange, Über die Chlorierung des Dekalins I 219

Fischer, Hans, und Heinz Scheyer, Einwirkung von Brom auf substituierte Pyrrole und Synthese in α-Stellung bromierter Dipyrrylmethen-Farbstoffe 237

Rojahn, C. A., und Karl Fahr, Über die Synthese von Pyrazolaldehyden I 252

Scheibler, Helmuth, und Friedrich Emden, Über die Bildung von 1,2-Ketonalkoholen (Acyloinen) und 1,2-Diketonen bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Fettsäureester 265

Fromm, E., M. Soffner und M. Frey, Die Einwirkung von Säurechloriden auf Semicarbazide 285

Thoms, H., und J. Schnupp, Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Antipyrins 296

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v. und J. Heyna 140.
Auwers, K. v. und W. Müller 165.
Bergmann, M. 79.
Borsche, W. und E. Lange 219.
Brill, R. 204.
Diels, O. 1.
Emden, F. siehe Scheibler.
Fahr, K. siehe Rojahn.
Fischer, H. und H. Scheyer 237.
Frey, M. siehe Fromm.
Fromm, E., M. Soffner und M. Frey. 285.
Heyna, J. siehe Auwers.
Lange, E. siehe Borsche.
Mäder, H. siehe Willstätter.
Müller, W. siehe Auwers.
Rojahn, C. A. und K. Fahr, 252
Ruzicka, L. 217.
Scheibler, H. und F. Emden 265
Scheyer, H. siehe Fischer.
Schnupp, J. siehe Thoms.
Soffner, M. siehe Fromm.
Steinkopf, W. 21.
Thoms, H. und J. Schnupp 286.
Wieland, H. 185.
Willstätter, R., O. Wolfes und H. Mäder. 111.
Wolfes, O. siehe Willstätter.
Ziegler, K. 34.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

434. Band.

Zur Kenntnis der aus Aldehyden und 1,2-Diketonen entstehenden Reaktionsprodukte;

von *Otto Diels.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 9. Juli 1923.)

Die aliphatischen 1,2-Diketone lassen sich im allgemeinen wegen ihrer übergroßen Empfindlichkeit gegen alkalische Mittel nicht direkt mit Aldehyden, Säureestern u. dgl. kondensieren. Daher konnte z. B. das dem Benzalaceton entsprechende Benzaldiacetyl:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CO.CH_3$$

nur auf Umwegen und in sehr geringer Ausbeute erhalten werden.[1])

Die vorliegende Untersuchung[2]) berichtet über Beobachtungen, die bei dem Versuche gemacht wurden, unter sehr vorsichtig durchgeführten Bedingungen eine direkte Kondensation von Diacetyl mit Benzaldehyd und anderen Aldehyden zum Benzaldiacetyl und analog gebauten Verbindungen zu erzwingen.

Dieser Versuch ist zwar gescheitert; aber die dabei erhaltenen Resultate erscheinen in mancher Hinsicht bemerkenswert.

[1]) O. Diels und E. Andersonn, B. 44, 883 (1911).

[2]) An der experimentellen Ausführung haben sich beteiligt die Herren Robert Wade Poindexter (Inaugural-Dissertation, Berlin 1913), Konrad Ilberg (Inaugural-Dissertation, Berlin 1916), Willy Gädke (Inaugural-Dissertation, Kiel 1923).

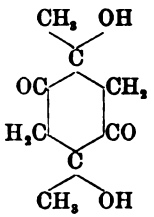
Digitized by Google

Der Hauptgrund für das Mißlingen einer direkten Kondensation:

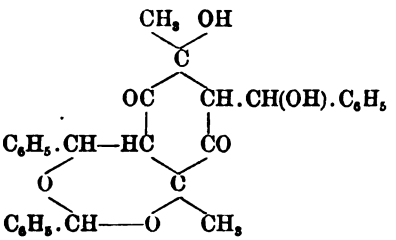
$$R.CHO + CH_3.CO.CO.CH_3 = H_2O + R.CH:CH.CO.CO.CH_3$$

besteht darin, *daß das Diacetyl, bevor es mit den Aldehyden in Wechselwirkung tritt, eine Selbstkondensation zu einem Dimeren erleidet.* Für diese Verbindung, die von v. Pechmann entdeckt[1]), später von v. Pechmann und E. Wedekind[2]) näher untersucht worden ist, haben O. Diels, W. M. Blanchard und H. v. d. Heyden[3]) die symmetrisch gebaute Strukturformel I sicher bewiesen:

I.



II.



Erst nachdem die Polymerisation des monomeren Diacetyls beendet ist, tritt die Kondensation mit dem betreffenden Aldehyd ein. Dies geht einwandfrei daraus hervor, daß man unter Verwendung des *Dimeren dieselben* Kondensationsprodukte erhält, wie mit dem *monomeren* Diacetyl.

Diese sind bei Anwendung der verschiedensten Aldehyde, wie Benzaldehyd, Furfurol, Cuminaldehyd und Anisaldehyd analog zusammengesetzt: *Stets sind mit 1 Mol. des dimeren Diacetyls 3 Mol. des betreffenden Aldehyds unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammengetreten.*

Dies folgt nicht bloß aus der Zusammensetzung, den Eigenschaften, der Größe des Molekulargewichts und den Umsetzungen der Kondensationsprodukte, sondern auch daraus, daß die mit Anisaldehyd erhaltene Verbindung — wie sich aus der Zeiselschen Bestimmung ergibt — die der angegebenen Formel entsprechende Zahl von Methoxylgruppen enthält.

Bei der Aufstellung einer Strukturformel für die kompliziert gebauten Stoffe ist vor allem zu berücksichtigen, *daß*

[1]) B. 21, 1417 (1888); B. 22, 2115 (1889).
[2]) B. 28, 1845 (1895). [3]) B. 47, 2355 (1914).

Digitized by Google

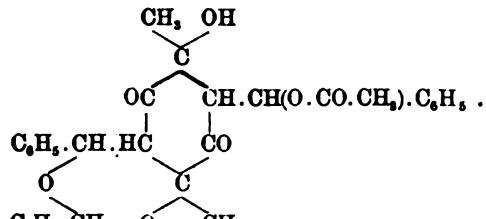
von den drei Aldehydkomplexen der eine besonders leicht abgespalten wird; er muß also anders gebunden sein, als die beiden anderen.

Diesem Umstande wird — z. B. für die aus Benzaldehyd gewonnene Verbindung — ein Formelbild (II) gerecht, das auch mit sämtlichen anderen Beobachtungen in bestem Einklang steht. Es soll daher den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt werden.

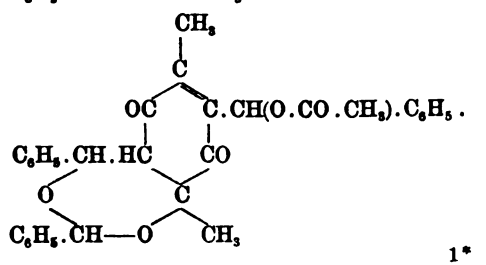
Auffällig mag vielleicht die Tatsache erscheinen, daß trotz der Anwesenheit von 2 CO-Gruppen in der angenommenen Formel *Keton-Reagenzien ohne Einwirkung auf das Kondensationsprodukt sind*, doch wird man dieses Verhalten zwanglos durch die Annahme erklären können, daß durch die beiderseitige Einfassung der CO-Gruppen mit großen Komplexen eine starke räumliche Behinderung eintritt und die üblichen Keton-Reagenzien versagen.

Der Nachweis einer glatt reagierenden *alkoholischen Hydroxyl-gruppe* gelingt leicht, da man durch Benzoylierung und Acetylierung in normaler Weise eine Monobenzoyl- resp. Monoacetylverbindung (III) darstellen kann. Bei der näheren Untersuchung der letzteren hat sich herausgestellt, daß sie nicht das Endprodukt der Acetylierung vorstellt; *sie verliert vielmehr* — wozu ja nach Formel II die Voraussetzung besteht — *bei weiterer energischer Einwirkung des Acetylierungsmittels noch 1 Mol. Wasser*, so daß als Endprodukt ein ungesättigter Acetylkörper (IV) entsteht:

III.



IV.



Digitized by Google

Sein ungesättigter Charakter verrät sich im Gegensatz zum Kondensationsprodukt II — das von Brom erst in der Wärme unter Substitution angegriffen wird — dadurch, *daß er bereits in der Kälte augenblicklich Brom addiert.*

Sehr interessant — und von starker Beweiskraft für die Richtigkeit der Strukturformel II — ist ferner das Verhalten der Verbindung IV, je nachdem, *ob man sie erst mit Phenylhydrazin und dann mit Säuren oder erst mit Säuren und dann mit Alkalien* behandelt.

Im ersteren Falle erhält man unter Abspaltung der Acetylgruppe *zunächst den IV entsprechenden Alkohol*, der bei der Behandlung mit Säuren Wasser aufnimmt *und sich in das ursprüngliche Kondensationsprodukt (II) zurückverwandelt.*

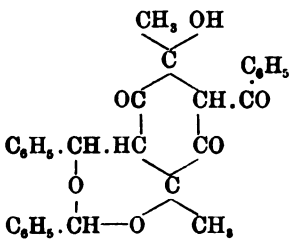
Bei der Einwirkung von Säuren findet dagegen *zuerst Anlagerung von Wasser* unter Bildung des *gesättigten* Acetylkörpers (III) statt, der sich dann von Alkalien entacetylieren läßt und auf diese Weise ebenfalls in II übergeht.

Alle diese scheinbar verwickelten, in Wirklichkeit aber einfachen Übergänge können als weitere Beweise für die Richtigkeit der Strukturformel II gelten.

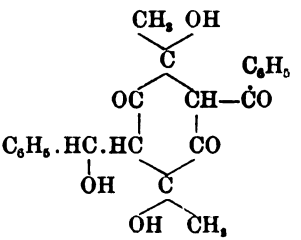
Der ungesättigte Charakter der entacetylierten Verbindung IV tritt in ihrem Verhalten gegen Brom, das sie glatt addiert, deutlich zutage. Ebenso in der Leichtigkeit, mit der eine Anlagerung von Methylalkohol an die Doppelbindung stattfindet. —

Wird das Kondensationsprodukt II mit *Salpetersäure und Eisessig in der Hitze behandelt,* so erhält man eine neue Verbindung V, die sich über ein Krystall-Acetonitril-Additionsprodukt reinigen läßt und *durch Oxydation der Gruppe CHOH in CO entstanden ist:*

V.

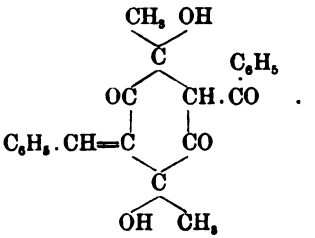


VI.



Digitized by Google

VII.



Sie ist in Alkalien — im Gegensatz zum Ausgangsmaterial (II) — leicht löslich und man wird in dieser Lösung ein Enol anzunehmen haben.

In der alkalischen Lösung erfolgt schon innerhalb weniger Augenblicke glatte Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd unter Bildung der einfacher gebauten Verbindung VI.

Auch diese läßt eine Charakterisierung der CO-Gruppen durch Keton-Reagenzien *nicht* zu, offenbar weil zwei Keton-Gruppen räumlich an ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sind und die dritte enolisiert ist.

Sie liefert daher mit Verbindungen, wie p-Nitrophenylhydrazin oder Hydrazincarbonsäuremethylester[1]) *keine Kondensationsprodukte, wohl aber Salze*, bei denen die Basen vermutlich an die stark saure Enol-gruppe angelagert sind. Ebenso gelingt es leicht, die Enol-gruppe mit Methyl- oder Äthylalkohol zu veräthern.

Beim Kochen von Verbindung VI mit Ameisensäure bildet sich eine neue Substanz, die sich von sämtlichen anderen durch ihre *schwefelgelbe* Farbe unterscheidet. Da bei ihrer Entstehung eine Abspaltung von Wasser stattfindet, so wird man ihr Formel VII beilegen dürfen, die auch für das Auftreten der gelben Farbe eine bequeme Deutung zuläßt.

Sie verhält sich insofern verschieden von den anderen Stoffen, *als sie mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Hydrazincarbonsäuremethylester normal reagiert.*

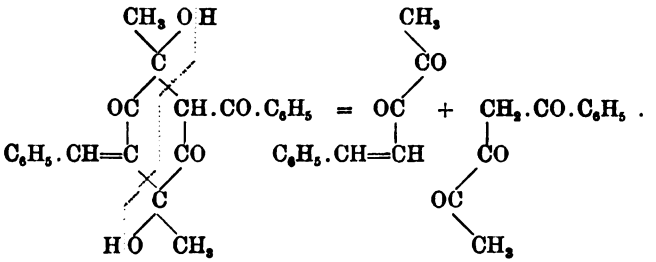
Als starke Stütze für die Richtigkeit ihrer Strukturformel und damit auch sämtlicher anderer Verbindungen, aus denen sie hervorgeht, ist schließlich die Beobachtung anzusehen,

[1]) B. 47, 2187 (1914).

Digitized by Google

daß die gelbe Verbindung beim Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum einen Zerfall unter Bildung von Benzaldiacetyl erleidet.

So wie früher O. Diels, W. M. Blanchard und H. v. d. Heyden[1]) bei höherer Temperatur die teilweise Dissoziation des dimeren Diacetyls in das monomolekulare Diketon beobachtet haben, so tritt bei der gelben Verbindung VII in der Hitze ein ganz analoger Zerfall in Benzaldiacetyl und Benzoyldiacetyl ein:



Allerdings ließ sich bei dieser Spaltung in reinem Zustande nur die eine Komponente Benzaldiacetyl isolieren. —

Experimenteller Teil.

Verbindung II.

Eine Mischung von 100 ccm reinem Diacetyl und 270 ccm Benzaldehyd („Kahlbaum") wird in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung möglichst tief abgekühlt. Dazu läßt man vorsichtig 135 ccm einer 25-prozentigen, methylalkoholischen Kalilauge zufließen, während die Temperatur durch fortgesetztes Umschütteln oder Turbinieren sorgfältig unter $-10°$ erhalten wird. Bald beginnt die Flüssigkeit dicklich und trübe zu werden. Die Lauge muß im Anfang ganz langsam zufließen, gegen Ende kann man etwas rascher arbeiten, so daß die Gesamtdauer der Operation etwa 2 Stunden beträgt. Man überläßt dann das Gemisch bei $0°$ wenigstens 3 Stunden sich selbst, wobei es sich dunkelbraun färbt. Dann wird mit 28 ccm Eisessig angesäuert, unter Umschütteln mit 1,7 Liter Äther versetzt und die Abscheidung des Reaktionsproduktes, vermischt mit Kaliumacetat abgewartet. Diese ist nach einigen Stunden beendigt.

[1]) A. a. O. S. 2357.

Digitized by Google

Man saugt dann den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit Äther aus, bis das darin kaum lösliche Reaktionsprodukt völlig weiß erscheint. Nach möglichster Entfernung des anhaftenden Äthers wird das Kaliumacetat mit heißem Wasser ausgelaugt, wobei die neue Verbindung nahezu rein zurückbleibt. Sie wird dann zur Reinigung aus mindestens 1,2 Liter siedendem Eisessig umkrystallisiert. In diesem Lösungsmittel ist sie in der Kälte fast unlöslich und man erhält sie daraus in feinen, weißen Nadeln, die viel Lösungsmittel zurückhalten. Die Ausbeute an der von Krystallessigsäure befreiten Verbindung beträgt 121 g oder 45 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch mehrere Male umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1345 g Subst.: 0,3616 g CO_2, 0,0804 g H_2O. — 0,1459 g Subst.: 0,3961 g CO_2, 0,0863 g H_2O. — 0,1354 g Subst.: 0,3652 g CO_2, 0,0787 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O_6$ Ber. C 73,70 H 5,97

Gef. „ 73,5, 74,07, 73,58 „ 6,68, 6,65, 6,50.

Das Molekulargewicht wurde nach Eykman in Phenol bestimmt:

0,150 g Subst. in 25,7 g Phenol: 0,098° Depression

0,714 g „ „ 24,9 g „ : 0,475° „

0,469 g „ „ 21,4 g „ : 0,333° „

$C_{29}H_{28}O_6$ Ber. M = 472 Gef. M = 438, 453, 495.

Der Schmelzpunkt der aus Eisessig umkrystallisierten und scharf getrockneten Verbindung liegt bei 198°. Man beobachtet dabei eine deutliche Gelbfärbung der Substanz und eine schwache Gasentwicklung. Wird sie auf dem Platinspatel stark erhitzt, so gibt sie einen starken, weihrauchartigen Geruch, und dasselbe Verhalten zeigen auch alle ihre Abkömmlinge. — In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich und auch die Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist nur gering. Aus den in der Hitze gewonnenen Lösungen scheidet sich die Substanz beim Abkühlen in feinen, farblosen, dicht verfilzten Nädelchen aus.

Von wäßrigen Alkalien wird sie schwierig, von alkoholischen viel leichter aufgenommen, wobei zunächst die entsprechenden Salze entstehen. Läßt man die alkalischen Lösungen stehen, so färben sie sich alsbald gelb, dann braun, und es tritt Spaltung in Benzaldehyd und amorphe, wenig charakteristische Verbindungen ein. Dieser Zerfall tritt in der Hitze weit

Digitized by Google

schneller und mit den schwächsten Alkalien, wie Ammoniak und Natriumacetat ein.

Gegen Säuren ist das Produkt weit beständiger und wird nur von starker Salpeter- oder konzentrierter Schwefelsäure angegriffen.

Überführung des dimeren Diacetyls in Verbindung II.

Werden 5 g des ganz reinen, krystallisierten Dimeren[1]) mit Benzaldehyd unter den Bedingungen des im vorhergehenden Abschnitts beschriebenen Versuchs kondensiert, so erhält man glatt 4,4 g der Verbindung II.

Benzoylderivat der Verbindung II.

4 g der Verbindung II werden in 200 ccm 10-prozentiger Natronlauge unter Zusatz von wenig Aceton gelöst. Dazu gibt man 2,4 ccm Benzoylchlorid und schüttelt so lange, bis der Geruch desselben verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt scheidet sich während des Schüttelns in klebrigen Klumpen aus. Die Rohausbeute beträgt 2,3 g. — Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Essigester umkrystallisiert, aus dem es sich in wasserklaren, dicken Prismen abscheidet, die außerordentlich schwer zu entfernenden Krystall-Essigester enthalten. Man muß die Substanz längere Zeit im Vakuum auf 160° erhitzen, um ihn vollständig auszutreiben.

Zur Analyse wurde sie einmal aus Eisessig und einmal aus Essigester umkrystallisiert und bei 180° im Vakuum getrocknet.

0,1750 g Subst.: 0,4801 g CO_2, 0,0861 g H_2O.

$C_{36}H_{32}O_7$	Ber.	C 75,00	H 5,55
	Gef.	„ 74,82	„ 5,50.

Der Schmelzpunkt der gut getrockneten Substanz liegt scharf bei 192°.

Sie ist sehr beständig gegen Säuren. Von Alkalien wird sie dagegen leicht und glatt in Benzoesäure und das Ausgangsmaterial gespalten. Die Menge der hierbei resultierenden Benzoesäure entspricht der aus der Formel $C_{36}H_{32}O_7$ zu berechnenden.

---

[1]) B. 47, 2359 (1914).

Digitized by Google

Acetylierung der Verbindung II.

1. Gesättigte Acetylverbindung III.

Die *gesättigte* Acetylverbindung entsteht in geringer Menge bei der Acetylierung der Verbindung II (vgl. den folgenden Abschnitt), wobei aber hauptsächlich die ungesättigte Verbindung gebildet wird. Die Isolierung gelingt durch Fällen der Acetylierungs-Mutterlauge mit Wasser und Umkrystallisation des ausfallenden Niederschlages aus siedendem Alkohol. Weit bequemer ist die Darstellung aus der ungesättigten Acetylverbindung, die bei mehrstündigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure glatt den gesättigten Acetylkörper liefert.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 140° getrocknet.

0,1620 g Subst.: 0,4306 g CO_2, 0,0890 g H_2O. — 0,1350 g Subst.: 0,3576 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

$C_{31}H_{30}O_7$	Ber. C 72,37	H 5,83	
	Gef. „ 72,49, 72,25	„ 6,15, 5,87.	

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 197—198°. — Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe der ebenfalls bei 198° schmelzenden Verbindung II liegt etwa 20° tiefer.

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist weit größer als die der Verbindung II, auch ist die Krystallform ganz anders als bei dieser; es sind — aus absolutem Alkohol gewonnen — viereckige Tafeln oder Prismen, die keinen Krystallalkohol enthalten.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, wird aus dem gesättigten Acetylkörper Wasser abgespalten und die *ungesättigte* Verbindung IV gebildet.

Wird er in 16%iger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol aufgelöst, so wird er innerhalb von 2 Stunden glatt entacetyliert und man erhält wieder die Verbindung II.

2. Ungesättigte Acetylverbindung IV.

1 Teil der Verbindung II wird mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht und alsdann der größte Teil des Anhydrids abdestilliert. Aus dem Rückstand fängt die Acetylverbindung schon bei etwa 100° an zu krystallisieren. Nach vollkommenem Erkalten wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol gut gewaschen. Aus 20 g Ausgangsmaterial gewinnt man 13 g des Reaktionsproduktes,

Digitized by Google

während 3 g des gesättigten Acetylkörpers in der Mutterlauge verbleiben.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst aus Essigester, dann aus Alkohol und schließlich nochmals aus reinem Essigester umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1985 g Subst.: 0,5439 g CO_2, 0,0976 g H_2O. — 0,1683 g Subst.: 0,4614 g CO_2, 0,0807 g H_2O.

$C_{31}H_{28}O_6$	Ber. C 75,00		H 5,65
	Gef. „ 74,71, 74,77		„ 5,50, 5,37.

Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung liegt scharf bei 237°. — Sie ist in Alkohol und Äther fast unlöslich, in Benzol, Chloroform und Essigester dagegen viel leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

Sie entfärbt — im Gegensatz zu den Verbindungen II und III — schon in der Kälte augenblicklich Permanganat in Eisessig und Brom in Chloroformlösung.

In Alkalien löst sich die Acetylverbindung nur unter Zusatz von Alkohol und bedeutend schwerer als Verbindung II.

Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Abspaltung von Benzaldehyd und Verharzung ein.

Anlagerung von Brom an die Verbindung IV.

Man übergießt 4 g des Acetylkörpers IV mit etwas weniger Chloroform, als zu seiner Auflösung erforderlich ist, und fügt dann so lange von einer ziemlich starken Lösung von Brom in Chloroform hinzu, als dieses sofort entfärbt wird. Man dunstet dann das Chloroform bei gewöhnlicher Temperaturschnell ab und versetzt den Rückstand mit 40 ccm Methylalkohol. Hierbei krystallisieren 3,3 g eines Gemisches zweier Bromverbindungen aus, deren Trennung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Man löst das Gemisch am besten in siedendem Eisessig auf und kühlt rasch ab. Dabei krysallisiert das im nächsten Abschnitt beschriebene Bromid — besonders auf Zusatz einiger Impfkryställchen — zuerst aus und wird durch schnelles Abfiltrieren von der Flüssigkeit getrennt, bevor die andere Verbindung sich abzuscheiden beginnt. Diese wird aus dem Filtrat durch Wasser gefällt. Zur völligen Trennung der beiden Bromide ist es nötig, die Trennung nochmals zu wiederholen. Die beiden Substanzen werden dann jede für sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

Digitized by Google

Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Bromid, das bei der Bromierung in überwiegender Menge entsteht, bildet — aus Methylalkohol — farblose Nadeln, aus Äthylalkohol oder Eisessig lange, schmale Platten.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus absolutem Alkohol, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert und schließlich im Vakuum bei 140° getrocknet.

0,2040 g Subst.: 0,4720 g CO_2, 0,0922 g H_2O. — 0,2110 g Subst.: 0,0649 g AgBr.

$C_{31}H_{27}O_6Br$	Ber. C 64,69	H 4,69	Br 13,91
	Gef. „ 63,10	„ 5,06	„ 13,09.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt scharf bei 193°.

Zweites Bromderivat der Verbindung IV. Die Abscheidung dieser Verbindung erfolgt wie beschrieben.

Zur Analyse wurde sie zweimal aus Eisessig und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 140° über Chlorcalcium getrocknet.

0,1588 g Subst.: 0,3722 g CO_2, 0,0712 g H_2O. — 1806 g Subst.: 0,0548 g AgBr.

$C_{31}H_{27}O_6Br$	Ber. C 64,69	H 4,69	Br 13,91
	Gef. „ 63,92	„ 5,02	„ 12,91.

Die Verbindung bildet — aus absolutem Alkohol umkrystallisiert — kleine durchsichtige Prismen, die scharf bei 210° schmelzen.

Ungesättigter Alkohol aus Verbindung IV.

4 g der Verbindung IV werden mit 60 ccm Methylalkohol, 8 ccm Phenylhydrazin und 8 ccm Eisessig 40 Minuten auf 65° erhitzt. Die gelb gewordene Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. — Ausbeute 3 g.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium bei 100° getrocknet.

0,1504 g Subst.: 0,4291 g CO_2, 0,0789 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O_5$	Ber. C 76,65	H 5,72
	Gef. „ 77,82	„ 5,87.

Die Verbindung ist sehr krystallisationsfähig. Sie bildet aus Alkohol lange, Krystallalkohol enthaltende Prismen. Nach Entfernung desselben, durch Erhitzen im Vakuum auf 100° bleibt ein weißes Pulver zurück, das bei 198—203° unter Gelbfärbung schmilzt.

Die Substanz reagiert leicht mit Permanganat und mit

Digitized by Google

Brom. Von rein wäßrigen Alkalien wird sie nicht aufgenommen, leicht aber auf Zusatz von wenig Alkohol, und wird aus den entstehenden Lösungen beim Ansäuern wieder unverändert zurückgewonnen. Wird die Verbindung mit Salzsäure oder auch mit Eisessig oder mit Propionsäure gekocht, so entsteht nach wenigen Minuten ein Produkt, das durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Zusammensetzung seine Identität mit dem Kondensationsprodukte II zu erkennen gibt.

Anlagerung von Methylalkohol. Wird 1 g des ungesättigten Alkohols in 30 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und eine Spur von Chlorwasserstroff zu der heißen Lösung hinzugefügt, so scheidet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag in einer Menge von 0,95 g aus.

Zur Analyse wurde diese Substanz dreimal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium bei 140° getrocknet.

0,1339 g Subst.: 0,3633 g CO_2, 0,0732 g H_2O.

$C_{30}H_{50}O_6$	Ber. C 74,07	H 6,17
	Gef. „ 73,99	„ 6,12.

Von siedendem Alkohol wird die Verbindung nur schwierig aufgenommen und krystallisiert daraus in verfilzten Nadeln. Im Kapillarrohr erhitzt, fängt sie bei 218° an sich zu zersetzen, um erst bei etwa 240° vollkommen zu schmelzen.

Oxydation des Kondensationsproduktes II zur Verbindung V.

70 g des einmal aus Eisessig umkrystallisierten Kondensationsproduktes werden in einem geräumigen Rundkolben in 600 ccm siedendem Eisessig gelöst und — nach Entfernung der Heizflamme — mit 180 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) vermischt. Darauf wird schnell zum starken Sieden erhitzt, noch 1 Min. weitergekocht und dann die fortdauernd große Mengen von Stickoxyd entwickelnde Lösung 10 Min. sich selbst überlassen. Darauf gießt man sie unter kräftigem Umrühren in 6 Liter eisgekühltes Wasser, wobei anfangs eine hellgelbe Trübung entsteht, die sich bald zu hellgelben, schleimigen Flocken zusammenballt. Nach 2—3 Stdn. saugt man den dichter gewordenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Darauf wird er in einem Coliertuch auf einer guten Presse scharf abgepreßt, der Preßkuchen gröblich

Digitized by Google

zerkleinert, möglichst schnell in etwa der siebenfachen Menge siedendem Alkohol gelöst und die Lösung heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich eine ansehnliche Menge blaßgelber Krystalle ab, und nach beendigter Auskrystallisation läßt sich durch Einengen der Mutterlauge auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eine zweite Menge von Krystallen erhalten. — Die Ausbeute beträgt 30 g.

Das so erhaltene Rohprodukt ist noch nicht rein und muß mehrmals aus Acetonitril fraktioniert umkrystallisiert werden. Am besten gelingt dies auf folgende Weise:

Man erhitzt das Rohprodukt mit etwa $^1/_3$ der zum Lösen der ganzen Substanzmenge erforderlichen Quantität siedenden Acetonitrils. Hierbei lösen sich seine leichtlöslichen Bestandteile: anhaftende Mutterlauge, eine kleine Menge einer nadelförmig krystallisierenden Substanz, ein hellcitronengelb gefärbter Körper, mit gelber Farbe heraus. Filtriert man nunmehr heiß ab, so bleibt der Hauptteil des Reaktionsproduktes in nahezu farblosen, kompakten Krystallen zurück. Zur völligen Reinigung wird er noch zweimal aus kochendem Acetonitril umkrystallisiert. — Ausbeute 15—16 g.

Die aus Acetonitril in rhombischen Krystallen sich abscheidende Substanz enthält *Krystall-Acetonitril* so fest gebunden, daß die prächtigen, wasserklaren, scharfkantigen Krystalle, der Luft ausgesetzt, auch nach mehreren Wochen noch nicht die geringsten Verwitterungserscheinungen zeigen.

0,1547 g Subst.: 0,4084 g CO_2, 0,0831 g H_2O. — 0,1561 g Subst.: 0,4141 g CO_2, 0,0838 g H_2O. — 0,2472 g Subst.: 6,21 ccm N (28°, 770 mm). — 0,4367 g Subst.: 10,93 ccm N (23,5°, 763 mm).

$C_{29}H_{26}O_6 . CH_3CN$	Ber. C 72,77	H 5,71	N 2,74
	Gef. „ 72,02, 72,37	„ 6,00, 6,01	„ 2,83, 2,88.

Zur Analyse der acetonitril-*freien* Substanz wurde diese im Vakuum bei 120—140° getrocknet.

0,1476 g Subst.: 0,3973 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,1569 g Subst. 0,4221 g CO_2, 0,0817 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O_6$.	Ber. C 74,02	H 5,57
	Gef. „ 73,43, 73,39	„ 5,79, 5,83.

Zur Ermittlung des *Molekulargewichts* der Verbindung aus dem Gewichtsverlust einer abgewogenen Menge der Krystall-Acetonitril enthaltenden Substanz wurde eine abgewogene Menge des reinen, im Exsikkator getrockneten Körpers im Vakuum bei 120—140° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt:

Digitized by Google

1. 1,1947 g Subst.: 0,0991 g Gewichtsverlust,
2. 1,7217 g „ 0,1422 g „

$$1.\ \frac{M_1 + CH_3CN}{CH_3CN} = \frac{1{,}1947}{0{,}0991}$$

$$M_1 + CH_3CN = 494{,}8$$

$$M_1 = 494{,}8 - 41{,}0 = 453{,}8\,.$$

$$2.\ \frac{M_2 + CH_3.CN}{CH_3.CN} = \frac{1{,}7217}{0{,}1422}$$

$$M_2 + CH_3.CN = 497{,}5$$

$$M_2 = 497{,}5 - 41{,}0 = 456{,}5\,.$$

$C_{20}N_{26}O_6$ Ber. M 470 Gef. 453,8, 456,5.

Die von Krystall-Acetonitril befreite Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°.

Abspaltung von Benzaldehyd aus der Verbindung V. Übergang in VI.

Eine Lösung von 20 g der Verbindung V in 60 ccm heißem, reinem Aceton läßt man langsam erkalten. Zu dieser übersättigten, noch 27° warmen Lösung gibt man eine auf 12° abgekühlte Mischung von 40 ccm 25-prozentigem methylalkoholischem Kali und 60 ccm Wasser und läßt $2^1/_2$ Minuten lang einwirken. Die braune Flüssigkeit neutralisiert man zunächst mit verdünnter Essigsäure und säuert darauf mit viel verdünnter Salzsäure an, fügt noch 300 ccm Wasser hinzu und überläßt das Reaktionsgemisch bei 0° sich selbst. Hierbei tritt neben Benzaldehyd ein eigenartiger, an Acetophenon erinnernder aromatischer Geruch auf, und das erst ölig suspendierte Produkt wird bald fest und körnig. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und wiegt nach dem Trocknen 12 g. Die Reinigung gestaltet sich schwierig und mißlingt bisweilen. Ist das Rohprodukt einigermaßen rein, so kann man es direkt aus viel siedendem Chloroform umlösen — wobei man längeres Kochen vermeiden muß — und sorgt dann durch längeres Stehenlassen des ausfallenden Krystallbreis und häufiges Kratzen mit dem Glasstab dafür, daß der anfänglich kolloidale Zustand dem feinkrystallinen Platz macht. Man erhält so stark verfilzte, dünne Nädelchen und kann durch Konzentration der Mutterlauge eine zweite Krystallisation gewinnen. Ist jedoch die Rohsubstanz minder rein, so löst man sie vorteilhaft in viel absolutem Äther, filtriert und versetzt das Filtrat bis zur Trübung mit

Digitized by Google

Petroläther. Beim Abkühlen entstehen dann schnell schöne, drusige Nadeln in leidlicher Ausbeute, die nun mit geringem Verlust aus Chloroform umgelöst werden können. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus heißem Chloroform, dann aus etwa $2^1/_2$ Teilen heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 80° zur Konstanz gebracht.

0,78 mg Subst.: 22,18 mg CO_2, 4,20 mg H_2O. — 0,1264 g Subst.: 0,3180 g CO_2, 0,0631 g H_2O. — 0,1275 g Subst.: 0,3200 g CO_2, 0,0635 g H_2O.

$C_{32}H_{22}O_6$ Ber. C 68,93 H 5,74
Gef. „ 68,90, 68,61, 68,64 „ 5,35, 5,59, 5,62.

Die Verbindung schmilzt bei 151—153°, nachdem sie etwa 5° vorher gesintert hat. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Alkohol, wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin.

In wäßrigen Alkalien löst sie sich zunächst fast farblos auf, bald aber wird — besonders schnell beim gelinden Erwärmen — unter Bräunung und Verharzung Benzaldehyd abgespalten. Wenig reine Ameisensäure löst die Substanz zunächst auf; dann scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallblättchen aus, die eine Krystall-Ameisensäureverbindung vorstellen.

Werden 1,3 g der Verbindung VI in 6 ccm Methylalkohol gelöst und eine Lösung von 0,45 g *Hydraxincarbonsäuremethylester* in 9 ccm Alkohol hinzugefügt, so beginnt nach $^1/_4$ Minute eine lebhafte Abscheidung flockiger Krystallmassen und nach 1 Minute ist ein steifer Brei von spießigen, verfilzten Krystallen, entstanden. Nach dem Abfiltrieren erhält man 1,5 g Rohprodukt, das man rasch aus 15 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum ohne Anwendung von Wärme trocknet.

0,1856 g Subst.: 0,4152 g CO_2, 0,1086 g H_2O. — 0,1844 g Subst.: 0,2980 g CO_2, 0,0709 g H_2O. — 0,1985 g Subst.: 9,5 ccm N (759 mm, 20°). — 0,1807 g Subst.: 9,0 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1196 g Subst.: 5,9 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{24}H_{23}O_6N_3$ Ber. C 60,99 H 5,98 N 5,93
Gef. „ 61,01, 60,47 „ 6,55, 5,90 „ 5,49, 5,69, 5,64.

Die Verbindung schmilzt bei 130—132° unter Zersetzung.

Methyläther. Werden 1,3 g der Verbindung VI in 4 ccm einer 4prozentigen Lösung von trocknem Chlorwasserstoff in Methylalkohol unter Umrühren eingetragen, so geht zunächst alles in Lösung, bald aber beginnen flimmernde Kryställchen die Masse zu trüben, deren Menge sich rasch vermehrt. Nach 15 Stunden wird abgesaugt, mit kaltem Methylalkohol nachgewaschen und schließlich eine schneeweiße, aus derben Kry-

Digitized by Google

stallen bestehende Substanz gewonnen. Die Ausbeute beträgt 1,2 g.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch mehrere Male aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1225 g Subst.: 0,3114 g CO_2, 0,0630 g H_2O. — 0,1217 g Subst.: 0,3107 g CO_2, 0,0639 g H_2O.

$C_{23}H_{24}O_6$	Ber. C 69,66	H 6,11.
	Gef. „ 69,33, 69,68	„ 5,76, 5,88.

Beim schnellen Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 169—171° unter geringer Gasentwicklung, nachdem sie kurz vorher zu sintern begonnen hat. — Sie ist mäßig löslich in heißem Methylalkohol und Acetonitril, weit reichlicher in Essigester und in Aceton.

Die Versuche, den Äther ebenso wie Verbindung VI mit Hydrazinderivaten zu vereinigen, schlugen fehl, dagegen läßt er sich leicht wieder in jene zurückverwandeln:

Hierzu wird 1 g des Äthers mit 3 ccm einer 25-prozentigen methylalkoholischen Kalilauge und 6 ccm Wasser übergossen und die entstehende Lösung rasch filtriert. Nach etwa 1 Minute wird dann die dunkelgelbe Lösung mit viel verdünnter Salzsäure angesäuert und das Gemisch unter Eiskühlung 1 Stunde lang sich selbst überlassen. Man gewinnt so gelbliche Flocken, die sich aus siedendem Chloroform umkrystallisieren lassen und alle Eigenschaften der Verbindung VI besitzen.

Von präparativem Interesse ist der Umstand, daß der Äther schon aus dem Rohprodukt der Verbindung VI beim Übergießen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht. Man kann so die verlustreiche Reinigung der Substanz vermeiden und erhält aus 2 g Rohprodukt 1,1 g des Äthers.

Anhydrierung der Verbindung VI zu der gelb gefärbten Substanz VII.

1 Teil der Verbindung VI wird in 15 Teilen wasserfreier Ameisensäure gelöst und am Rückflußkühler gekocht, bis — nach etwa 10 Minuten — eine gelbe Trübung auftritt. Man kocht dann noch weitere 5 Minuten, kühlt in Eis, filtriert ab und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Ameisensäure nach. Man erhält so eine einheitliche, voluminöse, *schwefelgelbe* Krystallmasse, die in Äther gar nicht, in Benzol und Eisessig sehr wenig löslich ist. Methyl- und Äthylalkohol lösen in der Siedehitze etwa den 50. Teil ihres Gewichts. Die Lösungen sind intensiver gelbgrün gefärbt, als die feste Substanz. Der Schmelzpunkt des gelben Produktes ist nicht ganz scharf, er liegt zwischen 238—243°. Zur Analyse wurde es bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Digitized by Google

0,1573 g Subst.: 0,4164 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,2143 g Subst.: 0,5663 g CO_2, 0,1054 g H_2O. — 0,1537 g Subst.: 0,4068 g CO_2, 0,0775 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_5$ Ber. C 72,53 H 5,49
Gef. „ 72,20, 72,07, 72,18 „ 5,44, 5,50, 5,64.

Molekulargewichtsbestimmung.

1. 0,3229 g Campher, 0,0439 g Subst.: Mischschmelzp. $\alpha = 158°$, $\beta = 159°$
2. 0,4118 g „ 0,0612 g „ „ $\alpha = 160°$, $\beta = 160{,}5°$
3. 0,3926 g „ 0,0184 g „ „ $\alpha = 169{,}8°$, $\beta = 169{,}9°$.

Schmelzpunkt des Camphers 175°. Daher ergaben sich Depressionen:

1. $\Delta\alpha = 16{,}5°$, $\Delta\beta = 16°$; 2. $\Delta\alpha = 15°$, $\Delta\beta = 14{,}5°$;
entspr. d. Mol.-Gew.: 330 339 396 410
3. $\Delta\alpha = 5{,}2°$, $\Delta\beta = 5{,}1°$.
„ „ 360,5 367
Ber. Mol.-Gew. 364 Gef. (im Mittel) 367.

Oxim. 1,6 g salzsaures Hydroxylamin und 2,3 g Kaliumacetat werden — jedes für sich — in wenig Wasser gelöst und die Lösungen miteinander vermischt. Von dem abgeschiedenen Chlorkalium wird abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von 2 g der Verbindung VII in 180 ccm siedendem Methylalkohol hinzugegeben. Die entstandene grüngelbe Lösung wird dann $1^1/_4$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei völlige Entfärbung eintritt. Hierauf wird der größere Teil des Methylalkohols abgedampft und zu der heißen Lösung Wasser bis zur starken Trübung hinzugesetzt. Die beim Abkühlen der Flüssigkeit ausfallenden Krystalle werden abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,8 g.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1369 g Subst.: 0,3546 g CO_2, 0,0729 g H_2O. — 0,2483 g Subst.: 8,26 ccm N (16°, 760,9 mm).

$C_{22}H_{21}O_5N$ Ber. C 71,50 H 5,73 N 3,69
Gef. „ 70,82 „ 5,96 „ 3,88.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 221—222°.

Semicarbazon. Die Lösungen von 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,8 g Kaliumacetat in wenig Wasser werden miteinander vermischt. Hierauf wird vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und das Filtrat zu der Lösung von 2 g der Verbindung VII in 180 ccm siedendem Methylalkohol hinzugefügt, worauf man die grünlichgelbe Lösung $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Während des Kochens

Digitized by Google

tritt fast völlige Entfärbung ein, und beim langsamen Abkühlen beginnen sich einige Millimeter lange, farblose Nadeln abzuscheiden, die man nach 24 Stunden abfiltriert und zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol auswäscht. Ausbeute 1,5 g.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon noch zweimal aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1209 g Subst.: 0,2867 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1111 g Subst.: 0,2645 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,2310 g Subst.: 20,02 ccm N (22°, 758,9 mm). — 0,2021 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 756,6 mm).

$C_{23}H_{33}O_5N_3$	Ber. C 65,52	H 5,50	N 9,97
	Gef. „ 64,69, 65,01	„ 6,05, 6,39	„ 9,82, 9,89.

Das Semicarbazon beginnt sich bei etwa 235° unter Rotfärbung zu zersetzen und schmilzt völlig zwischen 245—248°.

Kondensationsprodukt mit Hydrazincarbonsäuremethylester. 2 g der Verbindung VII, in 200 ccm siedendem Methylalkohol gelöst, werden mit 1 g Hydrazincarbonsäuremethylester versetzt. Die Lösung wird dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die grünliche Flüssigkeit deutlich heller färbt. Nach 24stündigem Stehen haben sich lange, farblose Prismen abgeschieden, die abfiltriert werden. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingeengt und hierauf bis zur starken Trübung Wasser hinzugefügt und in Eis gekühlt. Das ausgeschiedene Produkt wird dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Gesamtausbeute beträgt 2,2 g.

Zur Analyse wurde das Produkt dreimal aus 50-prozentigem, wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1515 g Subst.: 0,3626 g CO_2, 0,0768 g H_2O. — 0,3067 g Subst.: 17,78 ccm N (756,7 mm, 15,5°).

$C_{24}H_{24}O_6N_2$	Ber. C 66,03	H 5,54	N 6,42
	Gef. „ 65,24	„ 5,67	„ 6,73.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr beginnt die Verbindung sich bei 220° unter Rotfärbung zu zersetzen und schmilzt völlig zwischen 240—243°.

Überführung der Verbindung VII in Benzaldiacetyl.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben siedet ein zwischen 250 und 270° aufgefangenes Petroleumdestillat. Seitlich ist im Kolbenhals ein weiterer Tubus angesetzt, durch den ein langes Präparatenglas horizontal mittels eines Stopfens eingesetzt ist; dieses ist mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

Digitized by Google

Am Boden des Gläschens, das von den heißen Dämpfen umspült wird, befindet sich eine kleine Menge des fein gepulverten, gelben Kondensationsproduktes. Oberhalb seines Schmelzpunktes färbt sich dieses braun und stößt gelbe Dämpfe aus, die sich an den kühlen Wandungen des Reaktionsgefäßes zu drusigen, gelbgrünen Krystallen und einem orangeroten Öl verdichten; späterhin sublimieren lange, farblose, in den meisten Solventien unlösliche Nadeln. Die Sublimation kann fortgesetzt werden, bis der Rückstand zu verkohlen anfängt; sie erfordert etwa 2 Stunden. Das Sublimat wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält dann citronengelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 46—48°, die den überaus charakteristischen, an Diacetyl und Apfelsinen erinnernden Geruch des Benzaldiacetyls aufweisen. Die geringen Ausbeuten verhinderten eine nähere Untersuchung der außerdem entstehenden Spaltprodukte.

Kondensationsprodukt aus Diacetyl und Furfurol.

Ein Gemisch von 30 ccm Diacetyl mit 20 ccm Furfurol wird in einer Kältemischung auf — 18° gekühlt. Man gibt dann 10 ccm einer 25-prozentigen Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol tropfenweise unter Umschütteln dazu und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über — 10° steigt. Man läßt dann das Reaktionsgemisch einige Stunden in der Kältemischung und noch 20 Stnnden in einem Eisschranke stehen. Hierauf wird es mit Eisessig neutralisiert und etwa $^1/_4$ Liter Alkohol zugesetzt. Nach beendigter Ausscheidung des Reaktionsproduktes wird dieses abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1666 g Subst.: 0,3791 g CO_2, 0,0733 g H_2O.

$C_{23}H_{22}O_9$	Ber. C 62,44	H 4,98
	Gef. „ 62,04	„ 4,92.

Die Verbindung bildet — aus Alkohol umkrystallisiert — dicke, farblose Nadeln, beginnt beim Erhitzen im Kapillarrohr gegen 180° zu sintern und schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine dunkelpurpurrote Färbung, die unter Zersetzung der Substanz alsbald in braun umschlägt.

Digitized by Google

Von wäßrigen Alkalien wird sie in der Wärme unter Abspaltung von Furfurol in harzartige Produkte umgewandelt.

Kondensationsprodukt aus Diacetyl und Anisaldehyd.

40 ccm einer 25-prozentigen methylalkoholischen Kalilösung werden zu einem Gemisch von 40 ccm Diacetyl und 60 ccm Anisaldehyd bei einer Temperatur, die nicht über -10^0 steigen darf, zugetropft. Man läßt dann das Reaktionsgemisch zunächst einige Stunden in der Kältemischung und dann 48° Stunden bei 0° stehen. Dann wird mit Eisessig neutralisiert und mit etwa 500 ccm Äther versetzt. Nach vollendeter Abscheidung des Reaktionsproduktes wird dieses abgesaugt und zuerst mit Äther und dann mit heißem Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 13 g.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium bei 140° getrocknet. Die Methoxylbestimmungen wurden nach der Zeiselschen Methode unter Zusatz von Essigsäureanhydrid (10 ccm Jodwasserstoffsäure + 10 ccm Essigsäureanhydrid) ausgeführt.

0,1450 g Subst.: 0,3628 g CO_2, 0,0777 g H_2O. — 0,2043 g Subst.: 0,5088 g CO_2, 0,1089 g H_2O. — 0,3618 g Subst.: 0,4429 g AgJ. — 0,3963 g Subst.: 0,4914 g AgJ.

$C_{32}H_{34}O_9$	Ber. C	68,29		H	6,05	$3(OCH_3)$	16,55
	Gef. „	68,23, 67,92		„	6,00, 5,96	„	16,15, 16,37.

Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in kleinen Nadeln und schmilzt unter Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 203—205°.

Mit konz. Schwefelsäure tritt eine äußerst intensive, prachtvolle Carminrotfärbung ein, die sich tagelang hält.

Beim Kochen der Substanz mit Alkali findet Abspaltung von Anisaldehyd und Verharzung ein.

Digitized by Google

Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper XIV[1]: Über die Darstellung von Nitroessigsäureestern und die Alkylierung ihrer Silbersalze;

von *Wilhelm Steinkopf.*

[Aus dem organ.-chemischen Institute der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 19. Juli 1923.)

Ester der Nitroessigsäure waren längst bekannt, ehe die Darstellung der freien Säure gelang. Von vergeblichen Versuchen zu ihrer Darstellung sind zu erwähnen die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloressigsäureester[2], von Chlorkohlensäureester auf Nitromethan[3] sowie von Silbernitrit auf Brom- bzw. Jodessigsäureester.[4] Erst Bouveault und Wahl[5] ist die Darstellung des Nitroessigesters zunächst aus α-Nitrodimethyl-acrylsäureester und später[6] auf bequemere Weise aus Acetessigester und „reeller" Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid gelungen. In geringer Ausbeute erhielt ihn Wahl[7] durch partielle Verseifung von Nitromalonsäureester, und H. Wieland[8] stellte den Methylester aus Phenylnitro-isoxazol mit Methylalkohol und Kalilauge dar.

Alle diese Darstellungsmethoden leiden an dem Übelstand ziemlich großer Umständlichkeit, teurer Ausgangsprodukte und meist geringer Ausbeuten. Nachdem durch die Methode der Einwirkung von starker Kalilauge auf Nitromethan[9] nitroessigsaures Kalium und die freie Säure zu den leichtest zugänglichen Körpern geworden sind, schien ein Weg zur bequemen Darstellung der Ester in der direkten Esterifizierung der Nitroessigsäure zu liegen, wobei nur die Frage war, ob bei der verhältnismäßig großen Zersetzlichkeit der freien Säure Spaltung

[1]) XIII. Mitteilung: B. **46**, 98 (1913). [2]) Steiner, B. **5** 383 (1872).
[3]) V. Meyer und Rilliet, B. **5**, 1030 (1872).
[4]) Forcrand und Steiner, C. r. **88**, 974 (1879). — J. pr. (2) **19**, 487 (1879). — Lewkowitsch, J. pr. (2) **20**, 163 (1879). — Steiner, B. **15**, 1604 (1882). — Siehe auch R. Scholl und Schöfer, B. **34**, 870 (1901).
[5]) C. r. **131**, 748 (1900). [6]) Bl. (3) **31**, 847 (1904). [7]) C. r. **132**, 1050 (1901).
[8]) A. **328**, 247 (1903). [9]) W. Steinkopf, B. **42**, 2026, 3925 (1909).

Digitized by Google

in Nitromethan und Kohlendioxyd nicht rascher erfolge als die Esterifizierung. Das ist tatsächlich nicht der Fall; Nitroessigsäure läßt sich sowohl mit Chlorwasserstoff wie mit Schwefelsäure ziemlich glatt in die verschiedensten Ester überführen, wobei man im ersten Falle die freie Säure gar nicht darzustellen braucht, sondern das Kaliumsalz verwenden kann. Von bekannten Estern sind so der *Methyl-* und *Äthylester*, von unbekannten der *Propyl-*, *i-Propyl-*, *i-Butyl-* und *i-Amyl*-ester dargestellt und durch ihre Ammonsalze charakterisiert worden. Beim Äthylester wurden auf Grund vergleichender Versuche die besten Ausbeuten (bis 72 Proz. der Theorie) aus der freien Säure bei Anwendung von Schwefelsäure erhalten.

Diese nun leicht zugänglichen Ester hofften wir durch Alkylierung in die verschiedensten Homologen überführen und durch Verseifung aus diesen homologe α-Nitrofettsäuren gewinnen zu können, um dies noch immer ziemlich unbekannte Gebiet weiter auszubauen.[1]) Wir untersuchten daher zunächst die Alkylierung des Silbersalzes des Nitroessigsäureäthylesters.

Die Alkylierung von Silbersalzen von Nitrokörpern ist schon öfter studiert worden. Durch Alkylierung von Nitrophenolsilber erhielten Hantzsch und Gorke[2]) neben den echten Phenoläthern gefärbte *aci*-Nitrophenoläther der Form $C_6H_4\ll^{NOOR}_{O}$, die äußerst unbeständig sind, sich sehr leicht zu den echten Phenoläthern isomerisieren und sehr leicht verseift werden. Besonders interessant ist die Einwirkung von Jodmethyl auf Nitroformsilber. Nach Hantzsch und Caldwell[3]) entsteht dabei bei -75^0 eine Molekülverbindung der Form $C(NO_2)_3.Ag.2CH_3J$, die bei höherer Temperatur unter Bildung des sehr unbeständigen *aci*-Nitroformäthers zerfällt, der bei Gegenwart von Wasser wieder zu Nitroform verseift, bei Abwesenheit von Wasser zu Trinitro-äthan isomerisiert wird. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht mit und ohne Wasser quantitativ Trinitro-äthan. Nef[4]) erhielt aus Dinitroäthan-silber und Jodmethyl Dinitroäthan, Dinitropropan und Äthylnitrolsäure. Offenbar entsteht auch hier intermediär der *aci*-Äther, der zum Teil durch vorhandene Feuchtigkeit zu Dinitroäthan verseift, zum Teil zu Dinitropropan umgelagert wird. Durch Abspaltung von Aldehyd gehen bekanntermaßen *aci*-Nitroäther in Isonitrosoverbindungen über; daher die Bildung der Äthylnitrolsäure. Fulminursaures Silber liefert nach Seidel[5]) mit Jodmethyl den hier *sehr beständigen*

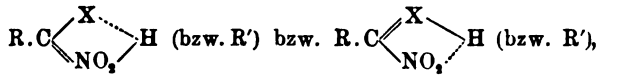
[1]) Von *freien* α-Nitrofettsäuren sind nur *Nitroessigsäure* [Steinkopf, B. 42, 3925 (1909)], *α-Nitropropionsäure* [Steinkopf und Supan, B. 43, 3239 (1910)] und *α-Nitro-isobuttersäure* [Dieselben, B. 44, 2891 (1911)] bekannt.

[2]) B. 39, 1073 (1906). [3]) B. 39, 2472 (1906).

[4]) A. 280, 282 (1894). [5]) B. 25, 2757 (1892).

Digitized by Google

aci-Äther. Einen besonders beständigen *aci*-Äther gibt nach Hantzsch[1]) auch Phenyl-cyan-nitromethansilber. Nach Hantzsch und Voigt[2]) beruht die Beständigkeit solcher *aci*-Nitroäther auf der Bildung sogenannter konjugierter *aci*-Nitroverbindungen der Form



die immer auftreten, wenn in einem *aci*-Nitrokörper noch mindestens eine weitere negative Gruppe vorhanden ist. Warum diese konjugierten Verbindungen zuweilen beständig, zuweilen unbeständig sind, ist noch nicht klar. Fest steht nach Hantzsch und Voigt nur, daß sie bei *aci*-Nitro*estern* nur dann beständig sind, wenn außer der Nitrogruppe mindestens *zwei* weitere negative Radikale vorhanden sind.

Die angeführten Tatsachen sprachen also durchaus für die Wahrscheinlichkeit der Bildung homologer Nitroester aus Nitroessigestersilber und Jodalkyl; höchstens mußte mit einer teilweisen Verseifung intermediär gebildeten *aci*-Esters zum Ausgangsprodukt durch eventuell vorhandene Feuchtigkeit gerechnet werden.

Wird Nitroessigestersilber vorsichtig bei etwa — 20° in Jodmethyl eingetragen, so treten äußerst charakteristische Erscheinungen auf. Das Salz geht fast momentan mit *tiefbrauner* Farbe in Lösung; die Farbe bleibt nur für wenige Augenblicke bestehen, dann tritt eine weiße Trübung auf, und nun fällt Jodsilber in gelben Flocken aus. Arbeitet man bei — 60°, so scheint zunächst gar keine Reaktion einzutreten. Läßt man langsam erwärmen, so geht das Silbersalz allmählich und zwar *farblos* in Lösung. Die farblose Lösung ist über ein ziemlich großes Temperaturgebiet beständig. Dann fängt die Lösung plötzlich an, sich dunkel zu färben. Kurze Zeit bleibt sie tiefdunkelbraun und klar, dann tritt Trübung und Jodsilberabscheidung ein.

Die vom Jodsilber befreite Lösung scheidet nach dem Aufnehmen in Äther mit Ammoniak in mäßiger Ausbeute ein Ammonsalz aus, das, wie es das allmähliche Ansteigen seines Schmelzpunktes beim Umkrystallisieren zeigt, nicht völlig einheitlich ist. In der Hauptsache besteht es aus dem Ammonsalz des *α-Nitropropionsäureesters*. Vermutlich enthält es geringe

[1]) B. 40, 1541 (1907). — Siehe auch Wislicenus, B. 35, 1761 (1902).
[2]) B. 45, 85 (1912).

Digitized by Google

Mengen von Nitroessigesterammonium. Das Filtrat davon gibt nach dem Verjagen des Äthers ein gelbliches Öl, das keine Pseudonitrol- und keine Nitrolsäurereaktion zeigt, mit Eisenchlorid sich rot färbt, sich im Hochvakuum zum größten Teil unzersetzt und farblos destillieren läßt, kurz, in jeder Beziehung durchaus beständig ist. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol stimmen auf die Formel eines isomeren Nitropropionsäureesters, während in Benzol durch Assoziation fast das doppelte Molekulargewicht erhalten wird. Mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat gibt es so langsam eine Fällung, daß keine normale Salzbildung, sondern gleichzeitig eine Zersetzung oder Umlagerung vor sich gehen muß. Aufschluß über seine Natur gibt die Spaltung mit konzentrierter Salzsäure, bei der es unter bestimmten Bedingungen *Isonitrosoessigsäure* liefert. In einem Falle konnte dabei deutlicher Geruch nach Formaldehyd wahrgenommen werden. Das zeigt, daß in dem Körper der *aci-Nitroessigester-methyläther* der Form $H_5C_2OOC.CH{=}NOOCH_3$ vorliegt. Er ist das Hauptprodukt der Reaktion; durch Temperaturänderung das Ausbeuteverhältnis der beiden Reaktionsprodukte zu ändern, gelang nicht.

Analog verläuft die Reaktion zwischen Nitroessigestersilber und *Jodäthyl.* Die Lösungs- und Farberscheinungen beim Eintragen des Silbersalzes sind die gleichen wie beim Methyljodid. Ammoniak fällt hier ein ebenfalls nicht völlig einheitliches Ammonsalz, das zum weitaus größten Teile aus dem Ammonsalz des *α-Nitro-buttersäuresters* besteht. Aus dem Filtrat resultiert der *aci-Nitroessigester-äthyläther* als ebenfalls durchaus beständiges, destillierbares, farbloses Öl, das bei der Spaltung mit Salzsäure wiederum Isonitroso-essigsäure liefert. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß im Gegensatz zu der Ansicht von Hantzsch und Voigt *aci*-Nitroester auch beständig sein können, wenn außer der Nitrogruppe nur noch *ein* negatives Radikal vorhanden ist. Nach dieser Erkenntnis muß auch der von Ratz[1]) aus Nitroacetamidsilber und Jodäthyl erhaltene Körper vom Schmelzp. 114° als *aci*-Nitroäther der Form

$$CONH_2.CH:N{<}^{O}_{OC_2H_5}$$

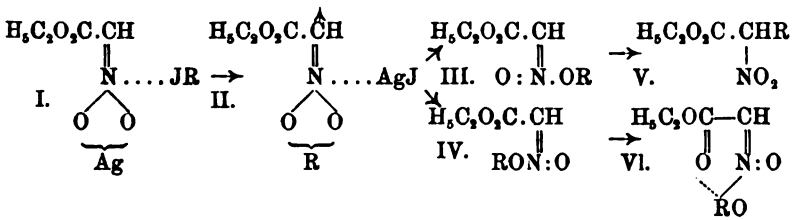
aufgefaßt werden, zumal er auch die für diese Äther charakteristische Aldehydabspaltung unter Oximbildung zeigt, eine Auf-

[1]) **M. 26**, 1487 (1905).

Digitized by Google

fassung, die auch Ratz diskutiert, wegen der Beständigkeit des Körpers aber nicht mit Sicherheit anzunehmen gewagt hat.

Die eigentümlichen Farb- und Lösungserscheinungen bei der Darstellung der *aci*-Nitroessigesteräther lassen sich folgendermaßen zwanglos erklären: Das in den üblichen organischen Lösungsmitteln so schwer bzw. unlösliche Nitroessigester-silber wird sich in Jodmethyl noch dazu bei so tiefer Temperatur nur unter Bildung einer Verbindung lösen, und in Analogie mit den Versuchen von Hantzsch beim Nitroform, bei dem ja eine Molekülverbindung des Silbersalzes mit dem Jodmethyl isoliert werden konnte, darf man wohl auch hier in der Lösung eine Komplexverbindung, am einfachsten von der Form I, annehmen. Isolieren konnten wir dieselbe nicht. Das Auftreten der braunen Farbe erscheint zunächst schleierhaft, doch liegt der Gedanke nahe, daß durch Umsatz zwischen Jod und Silber die Molekülverbindung der Form II gebildet wird. Zwar hat Hantzsch[1]) bei der Trichloressigsäure nachgewiesen, daß nur bei den freien Säuren und den Salzen gleichzeitige Beanspruchung der Valenzen beider Sauerstoffatome der Carboxylgruppe und in Übertragung auf die *aci*-Nitrogruppe natürlich auch bei dieser statthat, während die Ester nur der Form $-C\lessdot^{O}_{OR}$ bzw. $=N\lessdot^{O}_{OR}$ entsprechen. Aber für einen kurzen Augenblick wird doch sicher beim Austausch des Silbers gegen Methyl dieses dessen Stelle einnehmen, wie Formel II ausdrückt. Nimmt man dann noch an, daß die koordinative Anlagerung des Jodsilbers am Stickstoff erfolgt, so wird das an der *aci*-Nitrogruppe sitzende C-Atom infolge der stärkeren Valenzbeanspruchung des Stickstoffs Restaffinität aufweisen, d. h. es liegt dann Halochromie vor, und diese erklärt zur Genüge die braune Farbe. Durch Konjugation im Sinne von Hantzsch und Voigt kann sie nicht wohl erklärt werden, da der *aci*-Äther fraglos konjugiert, aber farblos ist. Auch die Komplexbildung des Jodsilbers allein ist keine genügende Erklärung, denn die Molekülverbindung des Thioharnstoffs mit Jodsilber ist nicht gefärbt.[2]) Durch Abspaltung von Jodsilber und gleichzeitige Stabilisierung des Alkyls an einem der beiden Sauerstoffatome können nun zwei raumisomere *aci*-Nitroäther der Form III oder IV entstehen. Bei Form III können infolge der räumlichen Trennung Alkyl- und Carboxäthylgruppe nicht in Konjugation treten; der Äther ist labil und lagert sich in das C-Homologe des Nitroessigesters (V) um. Bei Form IV dagegen findet Konjugation statt unter Bildung des stabilen *aci*-Nitroäthers VI:



[1]) B. **50**, 1422 (1917). [2]) Rathke, B. **17**, 308 (1884).

Digitized by Google

Daß auch bei Gegenwart von Wasser in gleichem Mengenverhältnis Nitropropionsäure- bzw. Nitrobuttersäureester und *aci*-Nitroäther entstehen, Nitroessigester aber, wenn überhaupt, so nur in Spuren gebildet wird, dürfte darin seinen Grund haben, daß der der Konjugation nicht fähige *aci*-Äther III unabhängig von der Temperatur ganz erheblich schneller umgelagert als verseift wird, während beim *aci*-Nitroformäther bei tiefer Temperatur die Verseifungsgeschwindigkeit größer als die Umlagerungsgeschwindigkeit und bei gewöhnlicher Temperatur das Umgekehrte der Fall ist. Wir sind damit beschäftigt zu prüfen, wie sich Ammonium- oder Alkalisalze von Nitroessigestern gegen Alkyljodide verhalten.

Bekanntlich kann man primäre Nitrokörper wie Nitromethan oder Phenylnitromethan mit aromatischen Aldehyden im Sinne der Gleichung

$$NO_2CH_3 + OHC.R = NO_2CH:CHR + H_2O$$

zu ungesättigten Nitroverbindungen kondensieren.[1]) Diese Reaktion wollten wir auf Nitroessigester und Nitroessigsäure übertragen, um zu den noch unbekannten ungesättigten α-Nitrocarbonsäuren zu kommen. Zunächst haben wir Nitroessigester mit Benzaldehyd, Piperonal und Anisaldehyd bei Gegenwart von Methylamin, Äthylamin, Amylamin und Piperidin zur Reaktion zu bringen versucht, doch trat in keinem Falle die gewünschte Kondensation ein.

Schließlich haben wir geprüft, ob verschiedene Ester der Nitroessigsäure, nämlich der *i*-Propyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylester mit Sublimat analoge *Mercuri-aci-nitroessigester-anhydride* liefern, wie das für den Äthylester Scholl und Nyberg[2]) und Prager[3]) gezeigt haben, während z. B. Nitroacetamid nicht dazu befähigt ist. Das ist, wie vorauszusehen, der Fall. Die Einwirkung von Sublimat auf nitroessigsaures Kalium bzw. Ammonium lieferte aber andere, quecksilberreichere, anscheinend nicht einheitliche Produkte, die sich von jenen dadurch unterscheiden, daß sie beim Erhitzen nicht sublimieren, sondern heftig verpuffen.

Versuche.

I. Darstellung von Nitroessigsäureestern.

(Bearbeitet von *Erling Aalborg Haugen* und *Arnold Schkade*).

Nitroessigsäureäthylester.

Mit Chlorwasserstoff aus der freien Säure: Eine Lösung von 15,5 g Nitroessigsäure in 40 g absolutem Alko-

[1]) L. Walter, Diss. Heidelberg, 1903.
[2]) B. 39, 1956 (1906). [3]) M. 33, 942 (1912).

Digitized by Google

hol wurde unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und nach 2-stündigem Stehen der überschüssige Alkohol im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30° verdunstet. Der Rohester wurde durch Waschen mit verdünnter Sodalösung (kein Überschuß, sonst Lösung des Esters) entsäuert, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedepunkt 102—107° bei 21 mm. Ausbeute 9,63 g = 49 Proz. der Theorie.

0,1971 g Subst.: 18,00 ccm N (19°, 750 mm).
$C_4H_7O_4N$ Ber. N 10,52 Gef. N 10,31.

Wäscht man statt mit Sodalösung nur mit Wasser, so bilden sich durch die Einwirkung von gelöstem Chlorwasserstoff auf den Ester geringe Mengen von *Chloroximido-essigester* (Schmelzp. 79,5°; ber. C 31,68; H 3,96; Cl 23,43; gef. C 31,60; H 4,38; Cl 23,39), der bei etwa 125° bei der Destillation mit übergeht und sich im Kühler in Form weißer Krystalle abscheidet.

Aus dem Kaliumsalz: Eine Suspension von 30 g fein gepulvertem nitroessigsaurem Kalium wird wie oben mit Chlorwasserstoff behandelt. Verdunsten des Alkohols im Vakuum nach Filtration vom Chlorkalium. Aufarbeitung wie oben. Siedep. 103—109° bei 22 mm. Ausbeute 8,13 g = 37 Proz. der Theorie.

Aus der freien Säure mit Schwefelsäure: Eine Lösung von 1 Mol Nitroessigsäure in $3^1/_2$ Mol absolutem Alkohol wird auf etwa — 15° gekühlt. Dazu wird 1 Mol konzentrierte Schwefelsäure unter kräftigem Rühren tropfenweise langsam zugegeben, wobei die Temperatur nicht über + 3° steigen darf. Die Menge des über Nacht ausgeschiedenen Öls vermehrt sich durch Wasserzusatz; es wird in Äther aufgenommen, dieser getrocknet und verjagt. Siedep. des Esters 104—106° (20 mm) bzw. 97° (13 mm). Ausbeute zwischen 67 und 76 Proz. der Theorie.

0,1207 g Subst.: 10,35 ccm N (10°, 751 mm).
$C_4H_7O_4N$ Ber. N 10,52 Gef. N 10,15.

Der Versuch, den Ester direkt aus dem Kaliumsalz mit Schwefelsäure darzustellen, scheiterte, da die Zersetzung unter Kohlendioxydbildung rascher als die Esterifizierung verlief.

Das *Ammonsalz* des Esters wurde durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung des Esters gewonnen. Schmelzpunkt des Rohproduktes 119—120°; durch zweimaliges Umkrystallisieren aus mit Ammoniak gesättigtem Alkohol, woraus das Salz in langen Nadeln krystallisierte, stieg der Schmelzpunkt bis auf 124°. Der Schmelzpunkt ist nur scharf,

Digitized by Google

wenn er im vorgeheizten Bade bestimmt wird. Bouveault und Wahl[1]) geben als Schmelzp. 102—103° an, ein Zeichen dafür, um wieviel reiner der durch direktes Esterifizieren der Nitroessigsäure erhaltene Ester ist als der aus Nitrodimethylacrylsäureester gewonnene.

0,0512 g Subst.: 8,15 ccm N (14,5°, 759 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$ Ber. N 18,67 Gef. N 18,65.

Das *Silbersalz*, das ebenfalls schon von Bouveault und Wahl dargestellt wurde, hält sich, wenn es aus *reinem* Ammonsalz gewonnen ist, wochenlang unverändert, um sich schließlich rosa zu färben. Silbersalz aus unreinem Ammonsalz färbt sich mitunter schon nach Stunden braun bis schwarz, auch zersetzt es sich beim Versuch, es durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen, während aus reinem Ammonsalz erhaltenes daraus, allerdings unter beträchtlichen Verlusten, umkrystallisiert werden kann. Es beginnt bei 40° sich dunkel zu färben, um sich bei 117—119° unter Gasentwicklung zu zersetzen.

Nitroessigsäure-methylester. In die wäßrige Lösung von 6 g Nitroessigsäure in 15 g absolutem Methylalkohol wie oben Chlorwasserstoff einleiten. Aufarbeitung wie oben. Siedep. 106—110° (31 mm). Ausbeute 3,1 g = 43 Proz. der Theorie.

0,1357 g Subst.: 14,65 ccm N (20°, 748 mm).

$C_3H_5O_4N$ Ber. N 11,80 Gef. N 12,09.

Nitroessigsäure propylester. Angewandt 35 g nitroessigsaures Kalium und 55 g trocknen Propylalkahol. Behandlung mit Chlorwasserstoff und Aufarbeitung wie oben. Beim Abtreiben überschüssigen Propylalkohols muß bis auf 45° (Bad) erwärmt werden. Siedep. 105° (18 mm). Ausbeute 10,5 g = 36,3 Proz. der Theorie.

0,1132 g Subst.: 9,9 ccm N (20°, 754 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. N 9,53 Gef. N 9,87.

Nitroessigsäure-i-propylester. Angewandt 1 Mol Nitroessigsäure, 3 Mol *i*-Propylalkohol und 1 Mol konzentrierte Schwefelsäure. Arbeitsweise und Aufarbeitung wie beim Äthylester. Bei zweimaligem Destillieren siedet der Ester bei 92,2—93,2° (12 mm). Ausbeute 19 g = aus 21,0 g Nitroessigsäure = 64,6 Proz. der Theorie.

0,1134 g Subst.: 9,6 ccm N (21°, 754 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. N 9,53 Gef. N 9,56.

Sein *Ammonsalz* fällt beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als rein weißer Körper vom Schmelzp. 107—109° quantitativ aus. Es wurde nur durch Auswaschen mit Äther und Trocknen auf Ton gereinigt.

0,1022 g Subst.: 15,1 ccm N (22°, 756 mm).

$C_5H_{12}O_4N_2$ Ber. N 17,08 Gef. N 16,65.

Nitroessigsäure-i-butylester. Angewandt 1 Mol Nitroessigsäure, 3 Mol *i*-Butylalkohol und 1 Mol konzentrierte Schwefelsäure. Aufarbeitung wie

[1]) C. r. **131**, 748 (1900).

Digitized by Google

oben. Der Ester siedete bei 111,5—113,5° bei 15—16 mm. Da er sich etwas gelb färbte, wurde er rektifiziert, wobei er völlig farblos bei 111,5 bis 112,5° (15 mm) überging. Ausbeute aus 18,3 g Nitroessigsäure 16,25 g = 57,4 Proz. der Theorie.

0,1688 g Subst.: 12,85 ccm N (11°, 740 mm).
$C_6H_{11}O_4N$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,84.

Sein *Ammonsalz*, wie oben dargestellt, schmilzt bei 110—112°.
0,1334 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 753 mm).
$C_6H_{14}O_4N_2$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,63.

Nitroessigsäure-i-amylester. Angewandt 1 Mol Nitroessigsäure, $3^1/_2$ Mol Isobutylcarbinol und 1 Mol konzentrierte Schwefelsäure. Arbeitsweise wie oben. Der Ester geht bei 122—123° (16 mm) als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute aus 11 g Nitroessigsäure 8,5 g = 46,4 Proz. der Theorie.

0,1162 g Subst.: 8,0 ccm N (12°, 749 mm).
$C_7H_{13}O_4N$ Ber. N 8,00 Gef. N 8,05.

Sein *Ammonsalz*, ein rein weißer Körper, schmolz unscharf bei 112—115°.

II. Alkylierung des Silbersalzes des Nitroessigsäureäthylesters.

Bearbeitet von *Theodor Höpner* und *Berta Nowy*.

Alkylierung mit Jodmethyl.

1 Mol des Silbersalzes wurde in etwa 2 Mol Jodmethyl, so daß nach völliger Zugabe das Ganze noch etwas beweglich blieb, sehr vorsichtig und unter guter Kühlung eingetragen. Die Versuche sind meist bei etwa 0°, zum Teil zum Versuch der Änderung des Mischungsverhältnisses der Reaktionsprodukte bei — 10 bis — 20° und sogar bei — 60° durchgeführt worden, allerdings ohne wesentliche Änderung des Gesamtresultates. Bei rascherem Eintragen wird die Reaktion so lebhaft, daß das Jodmethyl ins Sieden gerät. Die bei der Reaktion eintretenden Erscheinungen sind im theoretischen Teil besprochen. Das Reaktionsgemisch wurde, sobald das ausfallende Jodsilber eine gleichmäßig hellgelbe Färbung angenommen hatte, in Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert und in die Lösung trocknes Ammoniak geleitet. Nach etwa 5—10 Minuten entstand eine weiße Fällung, die abfiltriert und getrocknet wurde. Rohschmelzp. 103—108°. Salpetrige Säure zeigte die Gegenwart eines sekundären Nitrokörpers an. Bei siebenmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzp. allmählich bis auf 116°, um dann konstant zu bleiben. Der von Steinkopf

Digitized by Google

und Supan[1]) für *Nitropropionsäureester-ammoniak* angegebene Schmelzp. 119° war also nicht zu erreichen. Daß der Körper nicht ganz rein war, zeigten auch die Stickstoffbestimmungen:

0,0510 g Subst.: 7,12 ccm N (13,8°, 765 mm). — 0,0604 g Subst.: 8,44 ccm N (14°, 765 mm).

$C_5H_{12}O_4N_2$ Ber. N 17,07 Gef. N 16,74, 16,72.

Die Verunreinigung bestand vermutlich aus Nitroessigesterammoniak. Erst als das Salz durch 2-stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck bei 100° nach Steinkopf und Supan[2]) in α-Nitropropionamid übergeführt werden sollte, entstand dieses merkwürdigerweise nicht, sondern es krystallisierte reines *α-Nitropropionsäureester-ammoniak* in langen Nadeln vom Schmelzp. 119—120° aus, der sich auch im Gemisch mit aus Nitroisobernsteinsäurester gewonnenem Ammonsalz nicht änderte.

0,0642 g Subst.: 9,40 ccm N (10°, 743 mm).

$C_5H_{12}O_4N_2$ Ber. N 17,07 Gef. N 17,27.

Die Ausbeuten an Ammonsalz betrugen zwischen 22 und 28 Proz. der Theorie.

Die vom Nitropropionsäureester-ammoniak abfiltrierte ammoniakalische Mutterlauge hatte äußerst unangenehme physiologische Eigenschaften; sie rief auf der Haut nach einigen Stunden heftiges Jucken, bei längerer Einwirkung große Brandblasen hervor. Das daraus gewonnene reine Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften in schwächerem Maße.

Der Äther wurde auf dem Wasserbade so weit wie möglich abgedampft, der Rückstand durch Schütteln mit Quecksilber von etwas Jod befreit und das Ganze im Wärmeexsiccator im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz belassen. Die Substanz war ein gelbliches Öl. Sie besaß schon jetzt die Zusammensetzung des reinen *aci-Nitroessigester-methyläthers.*

0,0727 g Subst.: 0,1095 CO_2 und 0,0400 H_2O. — 0,0738 g Subst., 6,2 ccm N (14°, 746 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. C 40,82 H 6,13 N 9,53

Gef. „ 40,51 „ 6,11 „ 9,73.

Im Hochvakuum ließ sich der Äther zum größten Teil unzersetzt destillieren. Siedep. bei 2,5 mm = 84°. Dabei wurde er völlig farblos. Ein nicht unerheblicher Teil zersetzte sich allerdings unter Verkohlung. Das destillierte Produkt wurde zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt.

[1]) B. 43, 3246 (1910). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

0,1462 g erniedrigten den Gefrierpunkt von 12,4 g Nitrobenzol um 0,521°. K = 70.

$C_5H_9O_4N$ Ber. M. 147 Gef. M. 158,4.

Die Substanz ist also monomolekular. In Benzol findet Assoziation bis fast zur dimolekularen Form statt und zwar unabhängig von der Konzentration.

0,1985 g erniedrigten den Gefrierpunkt von 10,13 g Benzol um 0,371°,
0,1984 g „ „ „ „ 21,36 g „ „ 0,180°.
K = 51.

$(C_5H_9O_4N)_2$ Ber. M 294 Gef. M 269,4, 263,4.

Spaltung mit Ammoniak: Durch Lösen in Alkohol, Sättigen der Lösung mit Ammoniak unter guter Kühlung und mehrtägiges Stehenlassen wurde ein hellgelbes Ammonsalz vom Zersetzungspunkt 89—90° in geringer Menge erhalten, das dauernd Ammoniak abgab. Das von Ratz[1]) aus Nitroacetamid-silber und Jodmethyl gewonnene Produkt konnte nicht erhalten werden.

Spaltung mit Salzsäure: 1 g *aci*-Äther wurde mit 10 g konzentrierter Salzsäure übergossen und diese bei einer Badtemperatur von 70° im Vakuum abgedampft. Der zurückbleibende, weiße, krystalline Rückstand vom Schmelzp. 132° erwies sich nach Eigenschaften und Analyse als *Isonitroso-essigsäure*. Aus *feuchtem* Äther krystallisierte sie bei Zugabe von Ligroin in langen Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 60—80°; wurde sie bei 50° im Exsiccator entwässert und dann aus *trocknem* Äther mit Ligroin gefällt, so schmolz sie bei 138—139°. Mischschmelzp. mit nach Cramer[2]) hergestellter Isonitroso-essigsäure ebenso.

0,0726 g Subst.: 0,0719 CO_2 und 0,0238 H_2O.

$C_2H_2O_3N$ Ber. C 26,97 H 3,37
Gef. „ 27,02 „ 3,67.

Alkylierung mit Jodäthyl.

5 g Nitroessigester-silber wurde in gleicher Weise wie mit Jodmethyl mit Jodäthyl[3]) zur Reaktion gebracht. Nach 24-stündigem Stehen wurde wie oben aufgearbeitet. Ammoniak lieferte dabei einen Niederschlag vom Schmelzp. 107° in Mengen von 1 g. Aus mit Ammoniak gesättigtem Alkohol feine weiße

[1]) Ratz, a. a. O.
[2]) B. 25, 713 (1901).
[3]) Bromäthyl reagiert auch bei Zimmertemperatur nicht mit dem Silbersalz. Beim Erwärmen trat Zersetzung des Silbersalzes ein.

Digitized by Google

Nadeln vom Schmelzp. 127°. Der Körper gibt mit salpetriger Säure Pseudonitrolreaktion. Ausbeute an reinem *α-Nitrobuttersäureesterammoniak*[1]) 0,7 g = 24 Proz. der Theorie. Aus unbekannten Gründen wurden manchmal nur Spuren der Verbindung erhalten.

0,1725 g Subst.: 0,2538 CO_2 und 0,1236 H_2O. — 0,2031 g Subst.: 26,8 ccm N (13°, 754 mm).

$C_6H_{14}O_4N_2$	Ber. C 40,45	H 7,87	N 15,73
	Gef. „ 40,13	„ 8,07	„ 15,46.

Das ätherische Filtrat vom Ammonsalz wurde wie oben weiter verarbeitet. Der schließlich erhaltene Rest siedete unter Hinterlassung einer gelbbraunen Substanz unzersetzt bei 81°(3 mm). Der *aci-Nitroessigesteräthyläther* ist ein farbloses Öl. Ausbeute aus 10 g Silbersalz 2,8 g = 40 Proz. der Theorie.

0,2001 g Subst.: 0,3314 CO_2 und 0,1323 H_2O. — 0,1922 g Subst. 14,3 ccm N (13°, 754 mm).

$C_6H_{11}O_4N$	Ber. C 44,71	H 6,83	N 8,70
	Gef. „ 45,17	„ 7,35	„ 8,68.

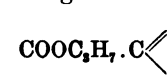
Der Äther gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung und mit salpetriger Säure keine Pseudonitrolreaktion.

Spaltung des aci-Äthers mit Salzsäure: Die Spaltung wurde in gleicher Weise wie beim Methyläther durchgeführt. Es resultierte auch hier *Isonitroso-essigsäure*, die für sich und im Gemisch mit der aus dem Methyläther erhaltenen den Schmelzpunkt 139° zeigte.

Mercurianhydride der Nitroessigester.

(Bearbeitet von *Arnold Schkade.*)

Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-propylester-anhydrid,



Zu einer Lösung von 0,7 g Ammonium-*aci*-nitroessigsäure-*i*-propylester und 0,6 g Natriumacetat in 7 g Wasser wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,16 g Sublimat unter Rühren tropfenweise gegeben. Nach einiger Zeit fällt das Anhydrid als weißer Körper aus. Am nächsten Tage wird er abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.

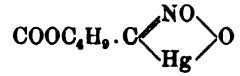
[1]) α-Nitrobuttersäureester ist von J. Schmidt und Widmann durch Oxydation des entsprechenden Nitrosoesters erhalten worden. B. 42, 1896 (1909).

Digitized by Google

0,2110 g Subst.: 0,1435 HgS.

$C_6H_7O_4NHg$ Ber. Hg 57,97 Gef. Hg 58,61.

Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-butylester-anhydrid,



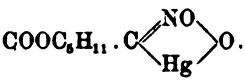
entsteht in gleicher Weise aus 0,87 g Ammonium-*aci*-nitroessigsäure-*i*-butylester, 0,66 g Natriumacetat in wenig Wasser und 1,33 g Sublimat ebenfalls als rein weißer Körper.

0,1561 g Subst.: 5,25 ccm N (13°, 763 mm). — 0,2669 g Subst.: 0,1707 HgS.

$C_6H_9O_4NHg$ Ber. N 3,90 Hg 55,71

Gef. „ 4,03 „ 55,11.

Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-amylester-anhydrid,



Wie oben aus 0,93 g Ammonium-*aci*-nitroessigsäure-*i*-amylester, 0,65 g Natriumacetat und 1,31 g Sublimat. Rein weißer Körper.

0,2217 g Subst.: 6,8 ccm N (12°, 764 mm). — 0,2732 g Subst.: 0,1710 HgS.

$C_7H_{11}O_4NHg$ Ber. N 3,75 Hg 53,62

Gef. „ 3,70 „ 53,95.

Alle drei Körper zeigen völlig das Verhalten des von Scholl und Nyberg[1]) dargestellten, von Prager[2]) näher untersuchten Mercuri-*aci*-nitroessigsäure-äthylester-anhydrids. Sie sind in verdünnter Natronlauge und Salzsäure löslich, ebenso in Cyankaliumlösung. Die Lösung in Alkali reagiert nicht mit Jodkalium. In der Flamme sublimieren sie.

Nitroessigsaures Ammonium,

entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die trockne, ätherische Lösung der Säure bis zur beginnenden Fällung. Der reinweiße Körper wird mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Er riecht stark nach Ammoniak, ist also sehr labil. Die Analyse zur Entscheidung der Frage, ob ein saures oder neutrales Salz vorlag, konnte daher nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden. Die erhaltenen Werte sind zwar schwankend und zu niedrig, zeigen aber eindeutig das Vorliegen des neutralen Salzes an.

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Digitized by Google

0,0937 g Subst.: 23,58 ccm N (19,5°, 751 mm). — 0,1271 g Subst.: 30,60 ccm N (22°, 755 mm). — 0,0918 g Subst.: 21,80 ccm N (22°, 755 mm). $C_2H_6N_2O_4$ Ber. N 22,95 $C_2H_2N_2O_4$ Ber. N 30,21 Gef. N 29,02, 27,67, 27,45.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Silbersalz analysiert, das sich ebenfalls als das neutrale Salz erwies.

0,4481 g Subst.: 0,4034 AgCl.

$C_2HO_4NAg_2$ Ber. Ag 67,72 Gef. Ag 67,75.

Der Versuch, das *saure* Silbersalz darzustellen, indem zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol neutralem Ammonsalz erst 1 Mol freier Säure und dann 1 Mol wäßrige Silbernitratlösung gegeben wurde, scheiterte. Das dabei ausfallende Produkt war nach Analyse und Verhalten ein Gemisch von neutralem Silbersalz und Silbercarbonat, letzteres entstanden infolge teilweiser Zersetzung der Nitroessigsäure. Auch aus dem sauren Anilinsalz der Nitroessigsäure ließ sich das saure Silbersalz nicht gewinnen.

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: I. Über Tetra-aryl-allyl-Radikale und ihre Derivate[1]);

von *Karl Ziegler.*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.)

[Eingelaufen am 23. Juli 1923.]

Mit der vorliegenden Abhandlung gedenke ich, die erste einer Anzahl von Arbeiten zu veröffentlichen, die Beiträge zur Beantwortung der Frage liefern sollen, welche Faktoren für das Zustandekommen der *Dissoziation mehrfach substituierter Äthanderivate* maßgebend sind.

In den neueren Arbeiten wird zur Erklärung radikalchemischer Erscheinungen vornehmlich das Thiele-Wernersche *Prinzip der wechselnden Valenzbeanspruchung*[2]) organischer Gruppen

[1]) Als *Habilitationsschrift* bei der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg eingereicht (1923). — Zugleich 3. Abhandlung über mehrfach aryl-substituierte Vinyl-carbinole und ihre Derivate. 2. Abhandlung: B. **55**, 2257 (1922).

[2]) A. **306**, 126 Anm. 54 (1899). — A. **319**, 134 (1902). — B. **39**, 1282 (1906).

Digitized by Google

herangezogen. Jedoch steht die Frage noch offen, ob man wirklich die Dissoziation eines Äthans $R_3:C—C:R_3$ erschöpfend durch die Annahme abnorm großer *Valenzbeanspruchung* für die Reste R erklären kann, oder ob hier noch andere Momente, etwa die *Raumerfüllung* und der *elektrochemische Charakter* der Substituenten R eine Rolle spielen.

Diese Frage ist besonders brennend geworden, seit Schlenk[1]) im *Pentaphenyl-äthyl* eine Substanz aufgefunden hat, die sich dem erwähnten Prinzip in seiner ursprünglichen einfachsten Fassung durchaus nicht fügt.

Schlenk stellt die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie durch eine geistreiche Erweiterung der Gedanken von Thiele und Werner wieder her, doch ist dies nur *eine* Möglichkeit, um Herr der theoretischen Schwierigkeiten zu werden. Man kann sich ebensogut vorstellen, daß die Existenz des *Pentaphenyläthyls* durch Einflüsse anderer Art, vielleicht durch die *große Raumerfüllung des Triphenylmethyl*-restes, mitbedingt wird.

Dies regt dazu an, zunächst einmal festzustellen, wie weit überhaupt die *Valenzbeanspruchung*, die *Raumerfüllung* und der *elektrochemische Charakter* der Reste R in ihrer ursprünglichen Fassung zur Erklärung der Dissoziationsfähigkeit der Verbindung $R_3:C—C:R_3$ ausreichen oder nötig sind, und wie weit wir sie durch andere theoretische Begriffe zu ergänzen oder zu ersetzen haben.

Zur Lösung dieses Problems ist es angebracht, möglichst systematisch Verbindungen darzustellen, die aus dem *Hexaphenyläthan* durch successiven Ersatz der Phenyle gegen andere, nicht aromatische Gruppen hervorgehen und ihre Beständigkeit zu prüfen, um so die einzelnen Einflüsse gegeneinander abwägen zu können.

Derartige Versuche sind schon oft unternommen worden, aber meist an experimentellen Schwierigkeiten gescheitert. Ich verweise auf die Arbeiten von Schlenk und Mitarbeitern[2]), Schmidlin und v. Escher[3]), Heß und Weltzien[4]), K. H. Meyer und K. Schuster[5]) sowie Ziegler und Ochs[6]).

In der vorliegenden Untersuchung soll der Gültigkeitsbereich

---

[1]) B. **55**, 2285 (1922).

[2]) A. **394**, 201 ff. (1912). [3]) B. **41**, 449 (1908). B. **45**, 889 (1912).
[4]) B. **54**, 2511 (1921). [5]) B. **55**, 815, 819 (1922). [6]) B. **55**, 2257 (1922).

Digitized by Google

des *Prinzips der wechselnden Valenzbeanspruchung* noch weiter abgegrenzt werden. Diese Aufgabe ist nach den Resultaten Schlenks mit fünffach *aryl-substituierten Äthylen* zur Zeit besonders reizvoll.

Zu diesem Zweck sollen Substanzen vom Typus des *Octaphenyl-diallyls* (I) untersucht werden, die aus den *Hexaaryl-äthanen* durch Ersatz zweier aromatischer Reste gegen zwei *β,β-Diphenylvinyl*-reste hervorgehen. Die Richtigkeit der Entwicklungen von Thiele und Werner vorausgesetzt, muß die *ungesättigte β,β-Diphenyl-vinyl*-gruppe eine wesentlich höhere Valenzbeanspruchung besitzen als der *relativ gesättigte Phenylrest*. In dem Vergleich der Dissoziationsfähigkeit des *Diallyl*derivates I mit der des *Hexaphenyläthans* besitzt man hiernach einen scharfen Prüfstein für die Richtigkeit der erwähnten theoretischen Anschauungen.

I. $(C_6H_5)_2:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH:C(C_6H_5)_2$,
II. $(Ar)_2C(Cl)\cdot CH:C(Ar)_2$,
III. $(Ar)_2C\cdot CH:C(Ar)_2$ (mit ClO_4).

Die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit sind schon in der oben zitierten Abhandlung von K. Ziegler und C. Ochs enthalten. Als wichtiges Resultat hatte diese ergeben, daß *Tetra-aryl-allylchloride* (II) nicht existenzfähig sind, und daß daher die Synthese der entsprechenden radikalartigen Körper auf dem üblichen Wege nicht möglich ist.

Diese Schwierigkeit hat sich durch die Verwendung der in vielen Fällen beständigen, komplexen, gefärbten *Carboniumsalze* vom Typus des *Tetraaryl-allyl-perchlorats* (III) zu synthetischen Versuchen an Stelle der unbeständigen normalen Chloride äußerst glücklich umgehen lassen.

Da aus den von Vorländer und Siebert[1]) bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren auf *Tetra-phenyl-allyl-alkohol* und *Tetraphenyl-allen* beobachteten Erscheinungen der Schluß zu ziehen war, daß die *Tetraphenyl-allyl-salze* selbst recht unbeständige Körper sind, habe ich nach früher[2]) bewährter Methode zunächst Derivate von *Tetraphenyl-allyl-alkoholen* untersucht, deren Basizität durch passende Substitution wesentlich verstärkt ist, da die Salze dieser Verbindungen sich durch erhöhte Beständigkeit auszeichnen. Nach dem Studium dieser Substanzen ließen sich dann weiter die *Tetraphenyl-allyl-derivate* selbst erfolgreich bearbeiten.

In Anlehnung an diese historische Reihenfolge behandelt die vorliegende Untersuchung zunächst Derivate des *9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthens* (IV, R=H), dann Abkömmlinge *methoxyl-*

[1]) B. 39, 1027 (1906). [2]) B. 54, 3005 (1921).

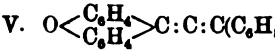
Digitized by Google

substituierter *Tetraphenylpropene* und schließlich die Derivate des *1,1,3,3-Tetraphenylpropens* selbst.

In diesen 3 Abschnitten sind die zur Erschließung der *Tetra-aryl-allyl-radikale* nötigen Vorarbeiten beschrieben. Es folgt dann die Untersuchung der Radikale selbst und die Besprechung der theoretischen Ergebnisse.

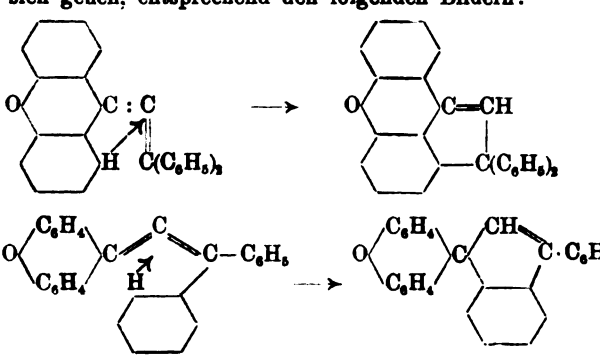
1. Über die Abkömmlinge des 9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthens.

Die ersten Resultate der Erforschung dieses Gebiets sind in der angeführten Abhandlung von Ziegler und Ochs schon mitgeteilt worden. Ich erinnere daher hier zunächst nur an einige Tatsachen, die zum Verständnis des Folgenden nötig sind und verweise im übrigen auf diese Arbeit. Das *9-(β,β-Diphenyl-vinyl)-xanthenol* (IV, R=OH) bildet den Ausgangspunkt für die experimentelle Bearbeitung dieser Körpergruppe. Die Substanz konnte früher wegen ihrer großen Neigung, unter Verlust eines Moleküls Wasser in das Allenderivat V überzugehen, nicht in reinem Zustand isoliert werden, inzwischen ist ihre Darstellung jedoch geglückt.

IV. , V.  .

Die Konstitution des *9-(β,β-Diphenylvinyliden)-xanthens* (V.) folgt schon aus seiner Synthese, weiter aus seiner früher betonten Analogie mit dem *Tetraphenyl-allen* beim Behandeln mit heißen Säuren[1]) und schließlich aus der Tatsache, daß es sich

[1]) Die Umlagerung zum Indenderivat kann hier natürlich auf zweierlei Weise vor sich gehen, entsprechend den folgenden Bildern:



oder

Es ist noch nicht entschieden, welche der beiden möglichen Formeln dem früher beschriebenen Umlagerungsprodukt zukommt.

Digitized by Google

glatt zu je 1 Mol *Xanthon*, *Benzophenon* und *Kohlendioxyd* oxydieren läßt.

Besonders wichtig für den weiteren Verlauf der Untersuchung sind die tief rot gefärbten *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylsalze*[1]) (IV, R=Ac), besonders das *Perchlorat*[2]) (IV, R=ClO_4). Außer diesem Salz konnten Vertreter all der Typen von salzartigen Verbindungen dargestellt werden, die früher Gomberg und Cone[3]) aus dem *9-Phenyl-xanthenol* erhalten haben, nämlich *saure Halogenide*, *Perhalogenide* und *Doppelsalze*, die ich im experimentellen Teil genauer beschreiben werde. Dagegen erwiesen sich alle Versuche, das normale, dem *9 Phenylxanthylchlorid* entsprechende farblose *Chlorid* darzustellen, weiterhin als vergeblich.

Hydrolyse verwandelt die Salze in das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthenol* (IV, R=OH) zurück, tertiäre Amine wie *Pyridin* oder *Dimethylanilin* spalten 1 Mol Säure ab und führen sie in das *Allenderivat* V über, aus dem sie ja umgekehrt durch Addition der Säure entstehen können.[4])

Alkoholyse liefert Äther des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthenols*. So führen *Methyl-* und *Äthylalkohol* die *Hydrohalogenide* (IV, R=Cl.HCl bzw. Br.HBr) unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in das *9-Methoxy-* bzw. *9-Äthoxy-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=OCH_3 bzw. OC_2H_5) über. Die beiden Äther gleichen den Äthern des *Triphenylcarbinols*, indem sie durch Säuren äußerst leicht zum gefärbten Salz und Alkohol aufgespalten werden.

Dementsprechend kann man die Salze, besonders das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-chlorid-hydrochlorid* (IV, R=Cl.HCl) in gesättigter alkoholischer Salzsäure so gut wie unverändert lösen. Die Lösung läßt sich einige Zeit kochen, ohne daß die Salze sich verändern. Insbesondere findet hierbei eine Reduktion, wie man sie bei vielen hierher gehörigen Verbindungen, speziell bei den *9-Styryl-xanthyl-salzen* beobachtet, nicht statt. Diese läßt sich dagegen durch Zugabe amalgamierter Zinkwolle durchführen.

So wurde zum ersten Male die Grundsubstanz der ganzen Körpergruppe, das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=H; VI)

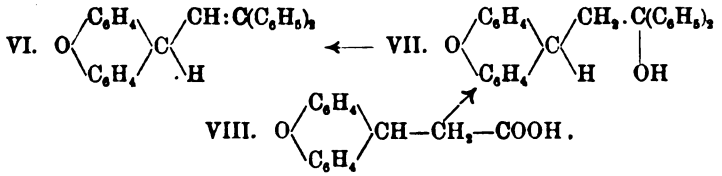
[1]) Hinsichtlich der Konstitution dieser Salze verweise ich auf B. 55, 2258 (1922) Anm. 1. [2]) Ebenda S. 2275. [3]) A. 370, 158 (1909).

[4]) Vergl. B. 55, 2268, 2275, 2276 (1922).

Digitized by Google

selbst in Gestalt farbloser Krystalle vom Schmelzp. 164—165° gewonnen.

Eine andere Synthese dieses Körpers geht von der *9-Xanthylessigsäure* VIII aus, die sich leicht aus *Xanthhydrol, Malonsäure* und *Pyridin* in einer Operation darstellen läßt. Der Ester dieser Säure geht mit 2 Mol. *Magnesiumbrombenzol* in den *1,1-Diphenyl-2-[9-xanthyl]-äthylalkohol* VII über, der mit wasserabspaltenden Mitteln glatt eine Substanz liefert, die mit dem oben erwähnten Reduktionsprodukt vom Schmelzp. 164—165° identisch ist.



Beliebige, am Kohlenstoffatom 9 substituierte Homologe des *9-[β,β-Diphenyl-vinyl]-xanthens* lassen sich durch Einwirkung von *magnesium-organischen* Verbindungen auf die *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-salze* (IV, R=Ac) vor allem das *Perchlorat* (IV, R=ClO_4) gewinnen.

So liefert dieses Salz mit *Magnesiumbromäthyl* das *9-Äthyl-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=C_2H_5), eine Substanz, die äußerlich dem äthylfreien Grundkörper gleicht. In ähnlicher Weise entstehen das *9-Phenyl-* und das *9-[α-Naphthyl]-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=C_6H_5 bzw. α-$C_{10}H_7$), auf die ich später noch einmal zurückkommen werde.

Sehr charakteristisch ist das chemische Verhalten dieser drei Körper und ihrer nicht substituierten Stammsubstanz. Sie unterscheiden sich darin scharf vom *1,1,3,3-Tetraphenyl-propen* (X), dessen Derivate im weiteren Sinne des Wortes sie doch sind. Das Verhalten dieses *Propenabkömmlings* bei der *Reduktion* und bei der *Bromierung* ist durch folgendes Schema wiedergegeben.[1])

IX. $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH(C_6H_5)_2$ $\xleftarrow{HJ}$ X. $(C_6H_5)_2CH.CH{:}C(C_6H_5)_2$ $\xrightarrow{Br_2}$

XI. $(C_6H_5)_2CH.CBr{:}C(C_6H_5)_2 + HBr$.

Die *Reduktion* führt selbst bei Anwendung des stärkst wirkenden Mittels zum *1,1,3,3-Tetraphenyl-propan* (IX), eine Aufspaltung der Propankette tritt nicht ein und ist auch nach

[1]) B. 39, 1028. 1033 (1906).

Digitized by Google

Analogien nicht zu erwarten. Die *Bromierung* führt über ein unbeständiges *Dibromid* hinweg zum *1,1,3,3-Tetraphenyl-2-brom-propen* (XI).

Das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (VI) und seine Substitutionsprodukte werden dagegen durch *Jodwasserstoff* glatt gespalten. Die Stammsubstanz selbst liefert das *Xanthen* vom Schmelzp. 99—100°, der *phenyl*substituierte Körper (IV, R=C_6H_5) das *9-Phenyl-xanthen* vom Schmelzp. 145°. Die *β,β-Diphenyl-vinyl*-gruppe wird also abgespalten, wahrscheinlich als *1,1-Diphenyläthan*, das wegen seiner unangenehmen physikalischen Eigenschaften nicht identifiziert wurde.

Mit Brom liefern die Körper IV, R=H, C_2H_5, C_6H_5, $C_{10}H_7$, augenblicklich schwerlösliche *Perbromide* der Formel XII und

XII. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}R(R=H,\ C_2H_5,\ C_6H_5,\ C_{10}H_7),\\BrBr_2\end{matrix}$ XIII. $(C_6H_5)_2C(Br).CHBr_2$,

XIV. $(C_6H_5)_2C{=}CBr_2$, XV. $(C_6H_5)_2CH.CBr_3$

stets ein und dieselbe stark bromhaltige Substanz vom Schmelzp. 88—89°, die als *1,1-Diphenyl-1,2,2-Tribromäthan* (XIII) erkannt wurde. Denn sie hat die richtige Zusammensetzung, ist nicht identisch mit dem bekannten, aus *Bromal, Benzol* und *Schwefelsäure* herstellbaren *1,1-Diphenyl-2,2,2-tribromäthan* vom Schmelzp. 89° (XV)[1], geht aber durch Abspaltung von Bromwasserstoff in dasselbe *1,1-Diphenyl-2,2-dibrom-äthylen*[2] (XIV) über, das auch aus XV mit alkoholischem Kali entsteht.

Aus der Bildung dieser Substanz geht mit Sicherheit hervor, daß sich bei dieser Spaltungsreaktion zunächst Brom in normaler Weise an die Doppelbindung angelagert hat und dann das entstandene *Dibromid* (XVI) durch Aufnahme eines weiteren Moleküls Brom gespalten worden ist. Der umgekehrte Verlauf, zuerst Spaltung, dann Anlagerung von Brom an die Bruch-

XVI. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CHBr—CBr(C_6H_5)_2\\R(R=H,\ C_2H_5,\ C_6H_5,\ C_{10}H_7)\end{matrix}$

stücke ist nicht möglich, da bekanntlich das *β,β-Diphenylvinylbromid*, das so primär entstehen müßte, kein Brom mehr zu addieren vermag.

Es bleibt dem weiteren Experiment vorbehalten, festzustellen, ob diese Spaltung nur bei solchen *Xanthenderivaten*, oder unter geeigneten Bedingungen auch bei anderen, ähnlich gebauten Körpern eintritt.

[1]) B. **6**, 985 (1873). [2]) Ebenda, S. 986.

Digitized by Google

2. Derivate methoxyl-substituierter 1,1,3,3-Tetraphenyl-propene.

Di-p-anisyl-keton und *o,p,p'-Trimethoxy-benzophenon* werden durch die Magnesiumverbindung des *β,β-Diphenyl-vinylbromids* in die beiden substituierten Allylalkohole XVII und XVIII (R=OH)

XVII. $(CH_3OC_6H_4)_2C<\overset{CH:C(C_6H_5)_2}{R}$,

XVIII. $\begin{matrix}(CH_3O)_2C_6H_3\\CH_3OC_6H_4\end{matrix}>C<\overset{CH:C(C_6H_5)_2}{R}$

übergeführt. Die sich von diesen Alkoholen ableitenden *Perchlorate* sind sehr leicht in krystalliner Form erhältlich. Das *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allyl-perchlorat* (XVII, R=ClO_4) ist früher[1]) schon beschrieben worden, ebenso das aus diesem durch Abspaltung der Überchlorsäure erhältliche *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allen* (XIX), das bei energischer Reduktion gleich dem *Tetraphenyl-allen* vier Wasserstoffatome aufnimmt und in das gesättigte *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-propan* (XX) übergeht.

XIX. $(CH_3OC_6H_4)_2\overset{1}{C}:\overset{2}{C}:\overset{3}{C}(C_6H_5)_2$, XX. $(CH_3OC_6H_4)_2CH.CH_2.CH(C_6H_5)_2$.

Das *dreifach methoxyl-substituierte Tetraphenyl-allyl-perchlorat* (XVIII, R=ClO_4) bildet schöne, rote Kristalle von violettroter Lösungsfarbe. Pyridin führt es wieder in das *1,1-[o,p,p'-Trimethoxydiphenyl]-3,3-diphenyl-allen* (XXI) über, das außerdem noch durch direkte Wasserabspaltung aus dem entsprechenden *Allylalkohol* (XVIII, R=OH) erhalten werden kann.

Die Additionsfähigkeit dieser Allenderivate für Überchlorsäure ist früher schon beim *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allen* (XIX) erwähnt worden. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die aus den Allenen gewonnenen Perchlorate völlig einheitlich und mit den ursprünglichen *Perchloraten* identisch sind, denn bei diesen unsymmetrischen Allenen sind natürlich im Prinzip zwei Möglichkeiten der Anlagerung von Überchlorsäure gegeben. Im besonderen wird die Einheitlichkeit des Perchlorats XVII (R=ClO_4), gewährleistet durch die Tatsache, daß es mit Magnesiumbromäthyl glatt das *1,1-Di-p-anisyl-1-äthyl-3,3-diphenyl-propen* (XVII, R=C_2H_5) liefert, ohne daß dabei eine isomere Substanz entsteht, die sich aus einem dem Ausgangsperchlorat (XVII, R=ClO_4) isomeren Salz (XXII) gebildet haben

[1]) B. 55, 2273 (1922). Den damals gewählten Namen möchte ich gegen den hier angegebenen einfacheren ersetzen.

Digitized by Google

könnte. Offenbar ist die Neigung zur Bindung des Säurerestes bei dem mit den *Anisylgruppen* verbundenen Kohlenstoffatom 1 des *Allens* (XIX) wesentlich größer als bei dem C-Atom 3, an dem nur *Phenyl*gruppen haften.[1])

XXI. $\begin{matrix}(CH_3O)_2C_6H_3\\CH_3OC_6H_4\end{matrix}\!\!>C:C:C(C_6H_5)_2$,

XXII. $(CH_3OC_6H_4)_2C:CH.C\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ClO_4\end{matrix}$.

3. Derivate des Tetraphenyl-propens.

Die Bearbeitung der Gruppe dieses Kohlenwasserstoffs war für mich deshalb besonders einfach, weil eine ganze Reihe hierher gehöriger Verbindungen bereits von Vorländer und Siebert[2]) dargestellt worden waren. So waren bekannt das *1,1,3,3-Tetraphenyl-propen* (XXIII, R=H), das *1,1,3,3-Tetraphenyl-allen* (XXIV) und der *1,1,3,3-Tetraphenyl-allylalkohol* (XXIII, R=OH),

XXIII. $(C_6H_5)_2C(R).CH:C(C_6H_5)_2$, XXIV. $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$

von denen vor allem das *Tetraphenyl-allen* schon öfters in dieser Arbeit erwähnt worden ist.

Neu dargestellt wurde der *1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl-äthyläther* (XXIII, $R=OC_2H_5$), der aus dem Alkohol, XXIII (R=OH), leicht mit 0,5 prozentiger alkoholischer Schwefelsäure entsteht.

Was die gefärbten, halochromen Salze des *Tetraphenyl-allyl-alkohols* anbetrifft, so habe ich früher[3]) schon darauf hingewiesen, daß bereits Vorländer und Siebert die intensiven Rotviolett-färbungen beschreiben, die der Alkohol sowohl als auch das Allen mit konzentrierter Schwefelsäure und gasförmiger Halogenwasserstoffsäure geben. Nach dem oben beschriebenen Verhalten der substituierten *Tetra-aryl-allene* ist es ohne weiteres klar, daß diese gefärbten Verbindungen nichts Anderes sein können, als die echten *Tetra-aryl-allyl-salze*. Danach muß man z. B. dem gefärbten Additionsprodukt von Salzsäure an *Tetraphenyl-allen* die Formel XXIII (R=Cl.HCl) zuerkennen[3]), womit dieser Körper in Parallele zu dem früher beschriebenen *sauren 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-chlorid* (IV, R=Cl.HCl) gesetzt wird.

[1]) Vgl. die bekannten Untersuchungen v. Baeyers über die Basizität der *Triaryl-carbinole*.

[2]) A. a. O. S. 1024.

[3]) B. 54, 3007 (1921).

Digitized by Google

Aus später zu besprechenden Gründen habe ich hier nochmals den größten Wert darauf gelegt, festzustellen, daß das normale *Tetraphenylallyl-chlorid* unter keinen Umständen, auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten gewonnen werden kann, da es im Entstehungszustande alsbald Salzsäure abspaltet und in das *Tetraphenyl-allen* übergeht.

Die Natur der von den genannten Autoren nur in öligem oder gelöstem Zustande erhaltenen halochromen Verbindungen wurde schließlich dadurch völlig sicher gestellt, daß es gelang, das gut krystallisierende, einheitliche und einigermaßen beständige tief rotbraune *Tetraphenyl-allyl-perchlorat* (XXIII, R=ClO_4) in analysenreiner Form zu fassen. Es entsteht wie seine früher beschriebenen Analogen aus dem *Tetraphenyl-allyl-alkohol* (XXIII, R=OH) und dem *Tetraphenyl-allen* (XXIV) mit Überchlorsäure. Durch Hydrolyse wird es in völlig einheitlichen *Tetraphenyl-allyl-alkohol* zurückverwandelt. Man kann also an das *Tetraphenyl-allen* über das komplexe Salz hinweg ein Molekül Wasser anlagern.

Ich betone dies hier deshalb besonders, weil schon Vorländer und Siebert durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Wasser an das Allen Wasser anzulagern versucht haben.[1]) Allerdings schwebte ihnen als Wasseranlagerungsprodukt das symmetrische *Tetraphenyl-aceton* vor, wohl deshalb, weil das einfache *Allen* — CH_2:C:CH_2 —, durch Wasseraufnahme in *Aceton* verwandelt werden kann. Man sieht, daß die Belastung des Allenmoleküls mit Phenylgruppen dessen Reaktionsfähigkeit völlig ändert.

Vorländer und Siebert stellten fest, daß das *Tetraphenyl-allen* durch konzentrierte Schwefelsäure zum *1,1,3-Triphenylinden* umgelagert wird. Da sie die wahre Natur des zunächst entstehenden gefärbten Additionsproduktes nicht erkannten, ließen sie ihr *Allen-Schwefelsäure*gemisch bis zur völligen Entfärbung, d. h. bis zur Vollendung der Umlagerung in das Indenderivat stehen. Hätten sie ihre gefärbte Lösung sofort nach der Herstellung in Wasser gegossen, so würden sie schon 1906 den *Tetraphenylallyl-alkohol* erhalten und damit die Wasseranlagerung an das Allen entdeckt haben.

Allerdings sind die gefärbten *Tetraphenyl-allyl-salze* sehr unbeständige Körper, so daß es erklärlich erscheint, daß sich die

[1]) Wenigstens ist die Bemerkung a. a. O. S. 1024 — „Auch ließ sich *Tetraphenyl-allen* durch Wasseraufnahme nicht in das Keton (*Tetraphenyl-aceton*) überführen" — wohl nicht anders zu verstehen.

Digitized by Google

genannten Autoren nicht näher mit diesen Substanzen befaßt haben. Auch das von mir dargestellte *Tetraphenyl-allylperchlorat* (XXIII, R=ClO_4) zeigt schon nach 2—3 stündigem Stehen Spuren der beginnenden Zersetzung, nach 24 Stunden ist es völlig zu dem farblosen Pulver des erwähnten Indenderivates zerfallen. Es unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den vorn beschriebenen Salzen der stärker basischen *Tetra-aryl-allyl-alkohole*, die sich bis jetzt monatelang unverändert gehalten haben und die sich erst bei wesentlich höheren Temperaturen unter Umlagerung zersetzen.

Die wichtigsten Ergebnisse der bisher beschriebenen Untersuchungen kann man kurz in folgenden drei Sätzen zusammenfassen:

1. *Tetra-aryl-allyl-alkohole* sind wie die *Triaryl-carbinole* Pseudobasen[1]), die mit Säuren in beständige, komplexe, gefärbte Salze übergehen.

2. *Tetra-aryl-allyl-chloride* sind nicht existenzfähig, sie spalten im Entstehungszustande Salzsäure ab und gehen in *Tetraaryl-allene* über.

3. *Tetra-aryl-allene* addieren Säuren zu den gleichen Salzen, die man auch aus den Carbinolen nach 1. bekommt.

Satz 1 bringt weiter nichts Überraschendes, da man dies Verhalten der fraglichen Alkohole auf Grund der Analogie mit den bekannten sekundären ungesättigten *Chlorcarbinolen* (XXV) von F. Straus[2]), sowie mit den *Diaryl-styryl-carbinolen*[3]) voraussehen durfte.

XXV. $Ar.CHOH.CH{=}CClAr.$ XXVI. $\left[\begin{matrix} R & R \\ & C \\ & R \end{matrix}\right] Ac.$

Besonders interessant ist jedoch der große Unterschied in der Beständigkeit zwischen den unter 1. erwähnten Salzen und den unter 2. angegebenen normalen Chloriden, denn dieser Unterschied ist m. E. eine wichtige Stütze für die moderne Anschauung von Hantzsch[1]) über die Konstitution der *Carbonium-* und ähnlicher *Onium-salze*. Nach Hantzsch sind diese Verbindungen *Komplexsalze* der Formel XXVI.

Die große Unbeständigkeit der *Tetra-aryl-allyl-chloride* läßt sich erklären durch die außerordentlich große Beweglichkeit des Chloratoms, die es nach Analogien haben muß, und weiter durch die Tatsache, daß ihm ein Wasserstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom sehr nahe steht. Da

[1]) B. **54**, 2573 (1921). Die heute nur noch wenig diskutierte *Chinocarboniumformel* lasse ich hier außer acht.

[2]) Vgl. bes. A. **393**, 235 (1912).

[3]) B. **54**, 3003 (1921).

Digitized by Google

im gefärbten *Triphenyl-methyl-perchlorat* der Überchlorsäurerest eher noch beweglicher ist, als das Chlor im farblosen *Triphenyl-methylchlorid*[1]), so ist nicht einzusehen, warum die gefärbten Salze der *Tetra-aryl-allyl-alkohole* nicht ebenfalls mit der größten Leichtigkeit zerfallen, wenn man für den Überchlorsäurerest in irgendeiner Weise eine direkte Bindung am Kohlenstoff annimmt. Wohl aber ist die Beständigkeit der fraglichen Salze ohne weiteres verständlich, wenn man sie als *Komplexsalze* im Sinne von Hantzsch auffaßt, da dann der in die äußere Sphäre gedrängte Säurerest wesentlich entfernter vom fraglichen Wasserstoffatom steht, als das Chlor in den normal gebauten Chloriden.

Es liegen hier in gewisser Hinsicht ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den bekannten anorganischen Komplexsalzen. Während jedoch bei diesen gerade das *Halogen* in der *äußeren Sphäre* durch seine normale Reaktionsfähigkeit sich verrät und beim Eintritt in die innere Sphäre der Einwirkung der üblichen Reagentien entzogen wird, zeigt sich hier der Eintritt des Halogens in die innere Sphäre von selbst durch die Salzsäureentwicklung an, da das als Reagens dienende Wasserstoffatom in dem innersten Raum des Moleküls selbst enthalten ist.

Die oben gegebene Ableitung gilt allerdings streng nur für die reinen *Tetraphenyl-allyl-derivate*. Bei den andern, besonders bei den sich vom *Xanthon* ableitenden Substanzen, könnte man in ähnlicher Weise den Unterschied in der Beständigkeit der normalen Chloride und der gefärbten Salze auch durch eine Oxoniumformel erklären.[2])

Die im Satze 3 betonte Fähigkeit der *Tetra-aryl-allene*, mit Säuren direkt zu gefärbten komplexen Salzen zusammenzutreten, ist bis jetzt bei anderen ungesättigten Substanzen verhältnismäßig selten beobachtet worden.[3]) Sie erinnert übrigens an die kürzlich von S. Skraup und L. Freund-

---

[1]) B. **43**, 186 (1910).

[2]) Es liegt nahe, die im Verhältnis zu den *9-[β,β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-salzen* und den *methoxyl*-substituierten *Tetra-aryl-allyl-salzen* geringe Beständigkeit der *Tetra-aryl-allyl-salze* als einen Beweis für die *Oxoniumsalzformeln* der beiden zuerst genannten Salzgruppen anzusehen, da dann dem Unterschied in der Haltbarkeit auch ein Unterschied in der Konstitution entspricht. Hiergegen spricht jedoch die neuerdings gefundene Tatsache, daß das *1,1-Di-p-tolyl-3,3-diphenyl-allyl-perchlorat*,

$$(CH_3C_6H_4)_2.C\begin{matrix}CH:C(C_6H_5)_2\\ClO_4\end{matrix},$$

ebenfalls wesentlich haltbarer ist als seine methylfreie Stammsubstanz. Hieraus ist zu ersehen, daß offenbar diese Salze um so beständiger sind, je stärker basisch das zugrunde liegende Carbinol ist, da Einführung von *Methylgruppen* [B. **37**, 3153 (1904)], *Methoxylgruppen* und Ringschluß zum *Xanthen*derivat bekanntlich die Basizität derartiger Carbinole erheblich verstärken. Ein spezifischer Einfluß des Sauerstoffs ist also nicht nachzuweisen.

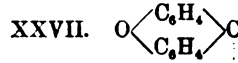
[3]) Vgl. z. B. B. **38**, 2506—2508 (1905).

Digitized by Google

lich[1]) gefundene Tatsache, daß ganz allgemein mehrfach *aryl-substituierte Äthylene* mit *Schwefelsäure* oder *Zinntetrachlorid* mehr oder weniger starke *Halochromie* zeigen. Während jedoch die Konstitution der Säureaddukte an *Tetra-aryl-allene* zweifelsfrei feststeht, ist für die entsprechenden aus den *Äthylen*derivaten erhaltenen Substanzen noch keineswegs sicher nachgewiesen, daß in ihnen wirklich die entsprechenden *Carbinolsalze* vorliegen.[2]) Gelingt dieser Nachweis, so ist zwar kein prinzipieller Unterschied zwischen den *Allen-* und den *Äthylen*derivaten hinsichtlich der Additionsfähigkeit für Säure mehr anzunehmen, doch bleibt auch dann noch ein großer gradueller Unterschied bestehen. Denn während die mehrfach arylsubstituierten Äthylene mit Säuren nur geringe Bruchteile der theoretisch möglichen Menge an Additionsprodukten liefern, wodurch die Aussicht auf die Reindarstellung dieser Addukte sehr gering wird[3]), verläuft die Addition der Säure an ein *Tetra-aryl-allen* auch in verdünnter Lösung so gut wie quantitativ und die so entstehenden Salze lassen sich ohne jede Schwierigkeit isolieren.

4. Die neuen Radikale und ihre direkten Abkömmlinge.

Durch die oben beschriebenen Untersuchungen waren die Grundlagen für eine erfolgreiche Bearbeitung der Frage nach der Existenzfähigkeit der freien *Tetra-aryl-allyl-radikale* geschaffen worden. Die Frage ließ sich durch das Experiment eindeutig in dem Sinne beantworten, daß diese Radikale durchweg in monomolekularer Form, analog dem *Triphenylmethyl* existieren können und daß ihre Neigung zur Assoziation im Vergleich zu diesem Radikal recht gering ist. Am Beispiel des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyls* (XXVII) möchte ich zunächst die Darstellungsmethoden und die wichtigsten Eigenschaften der *neuen Radikale* erläutern.

XXVII. 

Aliphatische Grignardsche Verbindungen reagieren bekanntlich mit dem *Perchlorat* (IV, R=ClO_4) unter Abspaltung

[1]) A. **431**, 243 (1923).

[2]) S. Skraup und Freundlich glauben (ebenda, S. 247) die Möglichkeit hierfür nicht von der Hand weisen zu sollen. Man sollte hiernach erwarten, daß *Carbinole* und die aus ihnen durch Wasserabspaltung entstehenden *Äthylene* stets dieselben Färbungen mit Säuren geben. Übergießt man jedoch *1,1,3,3-Tetraphenylpropylalkohol* — $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2.CH(C_6H_5)_2$ — mit Schwefelsäure, so beobachtet man zunächst eine tiefe Orange-Färbung, vielleicht das echte *Carbinolsulfat*, die sofort nach Gelb umschlägt, der Farbe, mit der sich auch das *Tetraphenylpropen* löst.

[3]) Ebenda S. 254.

Digitized by Google

von $Br.Mg.ClO_4$ und Eintritt des Restes der metallorganischen Verbindung in das Kohlenstoffgerüst des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthens*. Mit *Magnesiumhalogen-arylen* findet diese Umsetzung nur in untergeordnetem Maße statt.

Zwar entstehen auch aus dem *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-perchlorat* (IV, $R=ClO_4$) mit *Magnesium-bromphenyl* und *-naphthyl* zwei Substanzen, die leicht als *9-Phenyl-* bzw. *9-[α-Naphthyl]-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, $R=C_6H_5$ bzw. α-$C_{10}H_7$) erkannt werden konnten. Daneben bildet sich jedoch in beiden Fällen in guter Ausbeute eine farblose, in Äther sehr schwer lösliche, krystalline Verbindung vom Schmelzp. 144—145°, in der das dem farblosen *Hexaphenyläthan* analoge *Di-[9-(β,β-diphenylvinyl)-xanthyl]* [$(XXVII)_2$], vorliegt.

Die Reaktion verläuft also nach folgendem Schema:

$$2\,RClO_4 + 2\,Mg\begin{cases} Br \xrightarrow{I} 2\,R.C_6H_5(C_{10}H_7) + 2\,MgBrClO_4 \\ C_6H_5(C_{10}H_7) \xrightarrow{II} 2\,R + C_6H_5.C_6H_5(C_{10}H_7.C_{10}H_7) + 2\,MgBrClO_4 \end{cases}$$

Und zwar macht Reaktion 2, auf die es uns hier besonders ankommt, im Falle des *Magnesium-bromphenyls* etwa 60 bis 70 Prozent der Gesamtumsetzung aus, wie genauere Bestimmungen ergaben.[1])

Das nach 2 entstandene *Diphenyl* ließ sich direkt nachweisen, womit ein wichtiger Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsschemas gewonnen ist.[2]) Diese folgt jedoch besonders aus dem Verhalten des fraglichen Körpers vom Schmelzp. 144—145°, dessen Konstitution außer durch die Analyse durch seine direkt frappierende Ähnlichkeit mit dem *Hexaphenyläthan* völlig sichergestellt ist. Sie zeigt sich in folgenden Punkten:

1. Die farblose Substanz löst sich in Benzol oder Toluol mit gelber Farbe. Beim Erhitzen wird die Lösung braun, beim Abkühlen wieder gelb, ein Spiel, das sich beliebig wiederholen läßt, wenn man unter Luftabschluß arbeitet. Denn durch Luft werden

2. die gefärbten Lösungen völlig farblos. Es bildet sich

[1]) Vgl. die analoge Reaktion mit *Triphenylmethyl-chlorid*. B. 39, 1463, 2237 (1906).

[2]) Vgl. B. 55, 2277 (1922).

Digitized by Google

unter dem Einfluß des Sauerstoffs das vorzüglich krystallisierende *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-peroxyd* (XXVIII).

3. Ähnlich dem *Sauerstoff* verhält sich *Chinon.* Es entfärbt die Lösungen der fraglichen Substanz sehr schnell. Offenbar bildet sich hier ein Analogon des *Hydrochinon-bis-triphenylmethyl-äthers.*[1])

4. Brom führt die gefärbten Lösungen glatt in das oben flüchtig erwähnte *9-[β,β-Diphenylvinyl]xanthyl-bromid-tetrabromid* (IV, R=Br.Br_4) über, eine Reaktion, die der bekannten Titration des *Triphenyl-methyls* mit Jod an die Seite zu stellen ist.

5. Meine Substanz wird analog dem *Triphenyl-methyl*[2]) durch *Hydrazobenzol* glatt zum *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=H) reduziert.

6. Mein *radikalartiger Körper* addiert glatt *Natrium* und *Kalium* zu tiefgefärbten Metallverbindungen, die mit *Wasser* wiederum das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=H), mit *Bromäthyl* das *9-Äthyl-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R=C_2H_5) liefern.

7. Wie *Triphenylmethyl*[3]) addiert sich die Verbindung an *Diphenylstickstoff* zum *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-diphenylamin* (XXIX).

XXVIII. $\left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH:C(C_6H_5)_2\\O-\end{matrix}\right]_2$,

XXIX. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH:C(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$.

Diese Analogien mit dem *Hexaphenyl-äthan* führen klar vor Augen, daß meine aus dem *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-perchlorat* (IV, R=ClO_4) und *Magnesium-brombenzol* entstandene Substanz in Lösungen *Radikaldissoziation* zeigt.

Aus den durch obige Reaktionen vermittelten Übergängen zu schon bekannten Derivaten des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthens* folgt aber auch weiter eindeutig, daß das in den Lösungen enthaltene Radikal wirklich das gesuchte *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl* (XXVII) ist.

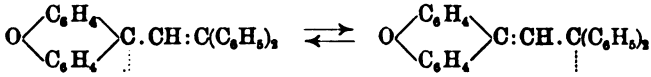
Besonders durchsichtig sind in dieser Hinsicht die Reaktionen 4, 5 und 6. Doch auch das nach 2 entstandene *Peroxyd* läßt sich leicht in andere, von vorn her bekannte Substanzen

[1]) B. **43**, 1298 (1910). [2]) St. Goldschmidt, B. **55**, 3218 (1922).
[3]) A. **381**, 214 (1911).

Digitized by Google

umwandeln, denn durch Säuren wird es äußerst leicht zu den gefärbten Salzen aufgespalten. So kann man das Radikal durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Luft und Überchlorsäure in benzolischer Lösung mit vorzüglicher Ausbeute in das *Ausgangsperchlorat* zurückverwandeln, eine Reaktion, aus der seine Reinheit folgt.

Vor etwa einem Jahr habe ich schon einmal kurz über das eben beschriebene Radikal[1]) berichtet. Ich sprach damals die Vermutung aus, daß man bei derartigen unsymmetrisch gebauten Körpern vielleicht *Tautomerie-* oder *Umlagerungserscheinungen* im Sinne der Formel



beobachten würde. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Durch die vorliegende Untersuchung kann es als sicher erwiesen gelten, daß sich das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl* nicht nach dem angegebenen Schema umzulagern vermag und daß es eine wirklich einheitliche Verbindung der angenommenen Struktur[2]) ist. Ich weise darauf hin, daß aus den gefärbten Salzen durch Reduktion und Umsatz mit *Magnesiumbromäthyl*, aus dem *Radikal* durch Reduktion (5) und aus der *Radikalnatrium-Verbindung* mit *Wasser* oder *Bromäthyl* (6) stets dieselben Verbindungen IV (R=H) bzw. IV (R=C_2H_5) gebildet werden. Es befindet sich also offenbar der *Säurerest* in den *Salzen*, die *„freie" Valenz* im *Radikal* und das *Natriumatom* in der *Natriumverbindung* am selben Kohlenstoffatom und zwar am Kohlenstoffatom 9 des *Xanthenkerns*, was durch die Spaltung des *9-Äthyl-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthens* (IV, R=C_2H_5) durch *Brom*, die ich oben beschrieben habe, völlig sichergestellt wird.

Diese Feststellung ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil die Arbeiten von F. Straus[3]) und von Claisen[4]) gezeigt haben, wie außerordentlich leicht Propenderivate bei ihren Umsetzungen eine Verschiebung der Doppelbindung erleiden und wie vorsichtig man infolgedessen bei der Beurteilung von Konstitutionsfragen in der Reihe dieses Kohlenwasserstoffs sein muß.

Die Dissoziation des farblosen *Di-9(β,β-diphenylvinyl)-xanthyls* [(XXVII)$_2$], die es in Lösungen erleidet, wurde in bekannter Weise durch *Molekulargewichtsbestimmungen* völlig sicher bewiesen. In gefrierendem Naphthalin ist die Verbindung zu etwa 60 % in zwei Moleküle der radikalartigen Form zerfallen.

[1]) B. **55**, 2264, 2276 (1922).

[2]) Die früher (l. c.) beschriebene, in geringem Maße bei der Darstellung dieses Radikals auftretende Grünfärbung kommt sicher keinem isomeren Radikal, sondern wahrscheinlich einer *Radikal-Magnesiumverbindung* zu.

[3]) Vgl. S. 44, Anmerkung 2. [4]) J. pr. [2] **105**, 65 (1923).

Digitized by Google

Außer aus dem Perchlorat mit *Magnesiumbrombenzol* läßt sich das Radikal auch noch aus den *Perhalogeniden* VI (R=Cl.Br_4 bzw. Br.Br_4) durch Einwirkung von Kupferpulver in Chloroform gewinnen. Die Methode ist insofern recht interessant, als sie eine Nachbildung der üblichen *Triarylmethyl-synthese* darstellt, die bisher nur bei diesem *Xanthonderivat* möglich gewesen ist. Zur praktischen Darstellung des Radikals eignet sich diese Methode aus verschiedenen Gründen nicht.

Für die Gewinnung der übrigen *Tetra-aryl-allylradikale* hat durchweg die Umsetzung der entsprechenden Perchlorate mit Grignardschem Reagens Anwendung gefunden. Die freien Radikale entstehen hierbei in guter, zum Teil vorzüglicher Ausbeute und scheiden sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Äther direkt fest ab, so daß ihre Isolierung ebenso wenig Schwierigkeiten macht, wie die des ersten, oben eingehend beschriebenen Radikals.

Das *1,1-Dianisyl-3,3-diphenyl-allyl* (XXX) ist ein tiefgrüner, vorzüglich krystallisierender Körper, dessen Lösungen in dünner Schicht grün-gelb, in dicker Schicht braun-rot gefärbt sind.

Das *1,1-(o,p,p'-Trimethoxy-diphenyl)-3,3-diphenylallyl* (XXXI) ist ähnlich, nur noch tiefer gefärbt. Beide sind in gefrierendem Benzol völlig monomolekular.

XXX. $(CH_3OC_6H_4)_2C.CH{:}C(C_6H_5)_2$, XXXI. $\begin{matrix}(CH_3O)_2C_6H_3\\ CH_3OC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C.CH{:}C(C_6H_5)_2$,

XXXII. $(C_6H_5)_2C.CH{:}C(C_6H_5)_2$, XXXIII. $(C_6H_5)_3C.CH{:}C(C_6H_5)_2$.

Die Grundsubstanz dieser Körpergruppe, das *1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl* (XXXII) selbst, ist ein krystallines, schön leuchtend hell-grasgrün gefärbtes Pulver, dessen Darstellung in guter Ausbeute anfangs mit Schwierigkeiten verknüpft war, die in der oben beschriebenen Zersetzlichkeit des *Tetraphenyl-allylperchlorats* (XXIII, R=ClO_4) begründet waren und die erst später behoben wurden.

Die Spaltung $R.R \rightleftarrows 2R$ ist in den benzolischen Lösungen des Körpers bei 5° nicht vollständig. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen folgt ein *Dissoziationsgrad von 80 Proz.*, ein immerhin recht hoher Wert, der aber vielleicht noch zu erhöhen ist, da das zur Untersuchung gelangte Präparat möglicherweise ein wenig durch das *1,1,1,3,3-Pentaphenyl-propen* (XXXIII) verunreinigt gewesen sein kann, das sich wahrscheinlich bei der Darstellung des Radikals als Nebenprodukt bildet. Den

Digitized by Google

Dissoziationsgrad von 80 Proz. möchte ich daher einstweilen nur als experimentell festgestellte untere Grenze der Dissoziation ansehen.

Die drei neuen Vertreter der *Tetra-aryl-allylradikale* sind sehr beständige Körper. Insbesondere lassen sich die *methoxyl-substituierten* Verbindungen monatelang aufbewahren, ohne daß sie sich im geringsten verändern. Dies erscheint angesichts der Tatsache, daß mehrfach *methoxylierte Triaryl-methyle* bisher wegen zu großer Unbeständigkeit nicht haben isoliert werden können[1]), einigermaßen verwunderlich. Ja, die gut krystallisierten und vor allem völlig trockenen Radikale XXX und XXXI erleiden auch nach tagelangem Liegen an der Luft keinerlei nachweisbare Oxydation. Die geringsten Spuren anhaftender Lösungsmittel bewirken jedoch, daß die Präparate an der Atmosphäre sehr bald zu hell-bräunlichen Pulvern zerfallen, wie denn überhaupt die Lösungen der Radikale gegen Sauerstoff äußerst empfindlich sind und sich damit alsbald entfärben. Die dabei entstehenden *Peroxyde* sind jedoch im Gegensatz zum *Peroxyd* des *Xanthenderivats* ebenfalls sehr unbeständige Körper, die sich ziemlich schnell zu undefinierten, harzartigen Substanzen weiter oxydieren, ähnlich wie dies von den *Peroxyden* der *methoxyl-substituierten Triarylmethyle*[1]) und der *Triphenyl-methanfarbstoffe*[2]) bekannt ist. Diese Eigenschaft ist noch am wenigsten ausgeprägt beim *Tetraphenyl-allyl-peroxyd* (XXXIV) selbst,

XXXIV $\left[(C_6H_5)_2C:CH.C(C_6H_5)_2\right]_2$ (mit O-Brücke)

das sich deshalb auch als einzige dieser Substanzen in krystallisierter, reiner Form nachweisen ließ. Bei den übrigen zwei *Peroxyden* mußte ich mich darauf beschränken, ihr Vorhandensein durch Überführen in die entsprechenden Perchlorate sicherzustellen.

Über die Art des Verlaufs der Oxydation der *Peroxyde* kann einstweilen nichts ausgesagt werden. Wahrscheinlich hängt er mit der von Wieland beim *Triphenylmethyl-peroxyd* beobachteten *Dissoziations-* und *Umlagerungsfähigkeit* der *Peroxyde* zusammen.

Nachdem oben die Konstitution des ersten *Tetra-arylallyl-radikals* eingehend begründet worden ist, ist es nicht mehr

[1]) A. **394**, 187 (1912); B. **55**, 1830 (1922).
[2]) B. **55**, 1821 (1922).

Digitized by Google

nötig, den Konstitutionsbeweis für die übrigen derartigen Substanzen ebenso umfassend zu führen. *Das 1,1,3,3-Tetra-phenyl-allyl* (XXXII) wurde über seine *Natriumverbindung* in das *1,1,3,3-Tetraphenyl-propen* (XXIII, R=H) und das *1,1-Di-anisyl-3,3-diphenyl-allyl* (XXX) ebenfalls über seine Natriumverbindung in das *1-Äthyl-1,1-Dianisyl-3,3-diphenyl-propen*(2) (XVII, R=C_2H_5) übergeführt, womit die Konstitution der zwei Radikale genügend sichergestellt ist.

Dagegen möchte ich den tief gefärbten komplexen *Alkalimetallverbindungen* der *Tetra-aryl-allylradikale* noch einen besonderen Abschnitt widmen.

Diese Substanzen lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Zunächst natürlich aus den *freien Radikalen* mit *Alkalimetall.* Dann aber vor allem direkt aus den entsprechenden *Perchloraten* durch Schütteln in ätherischer Suspension mit Alkalimetallstaub.

Diese Reaktion erscheint mir einigermaßen merkwürdig. Denn Schlenk betont, daß man der *Lösung* des *Triphenylmethylchlorids* mit Natrium kein Halogen entziehen kann.[1]) Dagegen wirken die in Äther so gut wie unlöslichen Perchlorate recht schnell auf das Metall ein. Die geringen Spuren gelösten[2]) Salzes genügen offenbar, um die Reaktion einzuleiten. Hat sich einmal eine kleine Menge Radikal gebildet, so geht die Umsetzung natürlich nach dem Schema: $R\cdot + Na = RNa$; $RNa + R\cdot ClO_4 = 2R\cdot + NaClO_4$; $2R + 2Na = 2RNa \cdots$ usw. sehr schnell weiter. Es ist auch denkbar, daß den Perchloraten von der Darstellung her noch geringe Spuren *di-aromatischer Ketone* anhaften und daß diese durch die *Metallketyl-bildung* die Reaktion einleiten.

Setzt man die Metallverbindungen mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Perchlorats um, so bildet sich quantitativ das entsprechende *Allylradikal.* Diese Darstellungsmethode der Radikale hat zwar den Vorteil, daß sie die Per-

[1]) B. 47, 1668 Anm. 1 (1914). — Diese Reaktion ist übrigens keineswegs prinzipiell unmöglich, was auch Schlenk in Frage stellt. Denn die energischer wirkende flüssige *Kalium-Natriumlegierung* greift *Triphenylmethyl-chlorid* in ätherischer Lösung in der Kälte glatt an.

[2]) Die Löslichkeit des *9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthyl-perchlorats* (IV, R=ClO_4) in absolutem Äther beträgt nach vorläufigen, ganz rohen Versuchen etwa 1 : 100000.

Digitized by Google

chlorate vollständig ausnützt, jedoch soviel unten zu besprechende Nachteile, daß sie zur praktischen Darstellung derselben besser nicht herangezogen wird.

Als dritte Methode führt die Einwirkung von *Alkalimetallen* auf die Äther der *Tetraaryl-allylalkohole* zu den besprochenen Verbindungen. Über diese Reaktion ist das Nötige bereits vor kurzem veröffentlicht worden.[1])

Nach den Untersuchungen von Schlenk[2]) über die Reaktion *ungesättigter Kohlenwasserstoffe* mit *Alkalimetallen* sollte man erwarten, daß die *Tetra-aryl-allyl-alkalimetallverbindungen* noch weiter additionsfähig für die Metalle sein und damit Verbindungen vom Typus des *Trinatrium-tetraphenylpropans* (XXXV) geben müßten. Eine solche Addition hat sich bisher noch nicht nachweisen lassen.

Im Gegenteil konnte die *Natriumverbindung* des sich vom *Xanthen* ableitenden *Allylradikals* aus dem *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (VI) und *Natrium* dargestellt werden. Es findet hierbei also eine Substitution des am Kohlenstoffatom 9 haftenden H-Atoms durch das Metall statt, während man nach den Schlenkschen Resultaten die Bildung von Additionsprodukten der Formeln XXXVI oder XXXVII[3]) hätte erwarten sollen.

XXXV. $(C_6H_5)_2C(Na)CH(Na)C(Na)(C_6H_5)_2$,

XXXVI. $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH-CH(Na).C(Na)(C_6H_5)_2$,

XXXVII. $\left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH-\underset{|}{CH}-C(Na)(C_6H_5)_2\right]_2$.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die übrigen *Tetra-arylpropene* in analoger Weise durch *Alkalimetall substituiert* werden, jedoch möchte ich genauere Mitteilungen über diesen Gegenstand verschieben, bis umfassendere Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe mit durch Metalle substituierbaren Wasserstoffatomen abgeschlossen sind.

Zusammen mit der dritten Methode, die von den Äthern ausgeht, dürfte uns diese Reaktion der *substituierten Propene* mit *Alkalimetall* im Prinzip von der Herstellung der *halochromen Perchlorate* zur Darstellung der *Allylradikale* unabhängig machen. Denn vorsichtige Behandlung mit *Jod*, *Sauerstoff* oder geeigneten *Halogenverbindungen* dürfte aus den Metallverbindungen die Radikale frei machen, eine Reaktion, die zwar noch nicht ausgeführt, aber sicher experimentell durchführbar ist.[4])

---

[1]) B. 56, 1740 (1923). [2]) B. 47, 473 (1914).

[3]) Diese Formel würde dem unsymmetrischen *Natriumaddukt* an *1,1-Diphenyl-äthylen* — a. a. O. S. 477 — entsprechen.

[4]) Vgl. B. 47, 1666 (1914).

Digitized by Google

Dies wird auch für die Erschließung einer ganzen Reihe anderer Radikale von großer Bedeutung sein.[1]) Denn die *„Perchloratmethode“* versagt in allen den Fällen, wo diese Salze infolge ihrer Umlagerungsfähigkeit oder anderweitigen Zersetzlichkeit sich nicht isolieren lassen. So wurden bereits gelegentlich der Darstellung des *Tetraphenyl-allyls* (XXXII) die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode hart gestreift.

Theoretische Ergebnisse.

Versucht man jetzt, die bei der Erforschung der *Tetra-aryl-allyl-radikale* erzielten Ergebnisse zur Klärung der in der Einführung angeschnittenen Probleme heranzuziehen, so hat man zunächst einen Widerspruch im Verhalten der *Tetra-aryl-allyl-radikale* und der *Triaryl-methyle* zu berücksichtigen.

In der *Triaryl-methylreihe* wirkt der Zusammenschluß zweier Benzolkerne durch Sauerstoff zum *Xanthenderivat* der *Assoziation* der *Radikale* entgegen, denn das *9-Phenylxanthyl* (XXXVIII) ist in gefrierendem *Naphthalin* bei 80° zu 50—70 Proz. in der *monomolekularen* und zu 50—30 Proz. in der *dimolekularen* Form enthalten, während das *Hexaphenyl-äthan* unter denselben Bedingungen nur zu 15—25 Proz. dissoziiert ist.[2])

Im Gegensatz hierzu setzt die gleiche Veränderung im Bau des *Tetra-phenyl-allylmoleküls* den Assoziationsgrad dieser Verbindung hinauf, denn das *Tetraphenyl-allyl* ist in benzolischer Lösung bei 4° zu höchstens 20 Proz. in der dimolekularen Form enthalten, während das *9-[β,β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl* in *Naphthalin* bei 80° zu etwa 40 Proz., bei 4° also noch wesentlich stärker assoziiert ist.

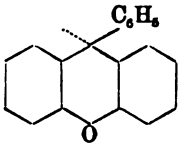
Diese von der bisher beobachteten Regel abweichende Wirkung des *Xanthen*-ringschlusses steht nicht vereinzelt da. Gomberg[2]) hat vor einigen Jahren eine ähnliche Beobachtung in der *Triaryl-methylreihe* gemacht. Er fand, daß das *Diphenyl-[α-Naphthyl]-Methyl* in gefrierendem *Naphthalin* so gut wie völlig monomolekular ist. Dagegen ist das aus diesem durch Ring-

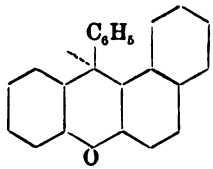
---

[1]) So gelang meinem Mitarbeiter B. Schnell nach der „Äthermethode“ vor kurzem die Darstellung des *2,2,3,3-Tetraphenyl-butans* $(C_6H_5)_2C(CH_3)-C(CH_3)(C_6H_5)_2$, dessen Herstellung früher von Schlenk und Mitarbeitern (A. 394, 201 [1912]) vergeblich versucht worden ist.

[2]) Am. Soc. 39, 1652 (1917); C. 1918, I, 270.

Digitized by Google

XXXVIII. 

, XXXIX. 

schluß zum *Xanthenderivat* abzuleitende *Phenyl-pheno-β-naphtho-xanthyl* XXXIX unter denselben Bedingungen zu 60 Proz. assoziiert.

Man erkennt hieraus, daß bei derartigen *Xanthenderivaten* offenbar verwickeltere Verhältnisse vorliegen. Daraus folgt, daß man einstweilen diese Körper auszuschalten hat, wenn es sich darum handelt, durch Vergleich der Assoziationsgrade verschiedener Radikale irgendwelche Schlüsse theoretischer Art zu ziehen.

Beachtet man diesen Umstand, so kann man das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung folgendermaßen aussprechen:

Wenn man nach dem *Prinzip* der *Affinitätsverteilung* mit Thiele und Werner die hohe *Valenzbeanspruchung* eines Restes durch seinen *ungesättigten Charakter* erklärt, wie ich das in der Einleitung getan habe, so muß man die Existenzfähigkeit der *Tetra-aryl-allylradikale* als wichtiges Argument für die Brauchbarkeit des erwähnten Prinzips zur Erklärung der *Radikaldissoziationen* ansehen.

Denn einerseits ist das *1,1-Diphenyl-äthylen* $(C_6H_5)_2C:CH_2$ wesentlich ungesättigter als Benzol, so daß man annehmen muß, daß der *β,β-Diphenyl-vinylrest* mehr Valenz beansprucht als das *Phenyl*, und andererseits sieht man im Einklang hiermit, daß beim Ersatz zweier *Phenyle* im *Hexaphenyl-äthan* durch zwei derartige Reste die *Dissoziationstendenz* dieser Verbindung ganz gewaltig gesteigert wird. Denn dieses ist in kalter benzolischer Lösung zu 2—5 Proz. zerfallen, während das hypothetische *Octaphenyl-diallyl*, das dem farblosen *Hexaphenyl-äthan* entsprechen würde, unter denselben Bedingungen zu mindestens 80 Proz. dissoziiert ist.

Eine bessere Übereinstimmung kann man gar nicht erwarten, und wenn das *Pentaphenyl-äthyl* Schlenks durch das erwähnte Prinzip in seiner ursprünglichen Fassung nicht erklärt werden kann, wie ich dies anfangs erwähnte, so liegen die *Tetra-aryl-allylradikale* im Gegensatz dazu noch völlig im Bereiche seiner Anwendungsfähigkeit.

Ich möchte jedoch jetzt schon betonen, daß wahrscheinlich die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie auch in diesem Falle nur eine relative, einstweilige ist, d. h. daß sie dadurch zustande kommt,

Digitized by Google

daß wir an unserem beschränkten experimentellen Material eben andere Einflüsse als die der *Valenzbeanspruchung* noch nicht erkennen können. Es sind Anzeichen vorhanden, daß beim Ersatz des *β,β-Diphenyl-vinyl*-restes in den *Tetra-aryl-allyl-radikalen* durch die um ein *Phenyl* ärmere *Styryl*gruppe die *Dissoziationstendenz* der entsprechenden *Diallylderivate* gegenüber den *Octa-aryl-diallylen* sehr herabgemindert wird. Hier würde die Theorie der *Affinitätsverteilung* versagen, und an diesem Punkte hätte die weitere Ausbildung unserer theoretischen Anschauungen einzusetzen.

Die Untersuchung der *Tetra-aryl-allyl-radikale* paßt sich gut in den Kreis neuerer Arbeiten ein, deren Ziel es ist, den besonderen Charakter des Benzols auf die in ihm enthaltenen Doppelbindungen zurückzuführen. Die schönen Arbeiten von K. H. Meyer[1]) und Wieland[2]) haben klar gezeigt, daß den Doppelbindungen der ungesättigten und der „aromatischen" Verbindungen im Prinzip die gleiche Reaktionsfähigkeit zukommt.

Die oben beschriebenen Radikale zeigen dagegen, daß die ungesättigten und die aromatischen Gruppen auch gewisse Eigenschaften gemeinsam haben, deren Wirkungen wir in der Dissoziationsfähigkeit der betr. mehrfach substituierten Äthane beobachten können.[3]) Diese Erkenntnis ist an und für sich schon von großem Wert, mag man diese Eigenschaften mit der besonders hohen Affinitätsstärke der fraglichen Gruppen identifizieren, wie es naheliegt, oder mag man einstweilen auf jede Hypothese in dieser Richtung verzichten.

Experimenteller Teil.[4])

(In Gemeinschaft mit *Georg Bremer*, *Fritz Thiel* und *Fritz Thielmann*).[5])

1. Derivate des 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthens.

9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthenol (IV, R = OH). (T.)

Zur Darstellung der Magnesiumverbindung des *β,β-Diphenyl-vinyl-bromids*[6]) empfiehlt es sich, das Metall mit *Bromäthyl* anzuätzen und die

[1]) A. **398**, 66 (1913); B. **52**, 1468 (1919).

[2]) B. **53**, 201 (1920); B. **54**, 1770 (1921); B. **55**, 2246 (1922).

[3]) Vgl. auch Thiele, Peter, A. **369**, 119 (1909).

[4]) Aus praktischen Gründen sollen im experimentellen Teil die *Tetra-aryl-allyl-radikale* zusammen mit ihren Muttersubstanzen beschrieben werden. Die Einteilung entspricht also der am Schluß der Einleitung für die „Vorarbeiten" festgelegten Gliederung.

[5]) Der Anteil der verschiedenen Mitarbeiter ist im folgenden durch die den einzelnen Überschriften zugefügten Buchstaben B., T. und Tm. zu erkennen.

[6]) Vgl. B. 55, 2262 u. 3412 (1922); B. **56**, 569 (1923).

Digitized by Google

ziemlich konzentrierte ätherische Lösung des Bromids direkt zuzugeben. Nach einigem Kochen beginnt eine lebhafte Reaktion, in deren Verlauf sich die Lösung braun färbt. Wenn die Reaktion nachläßt, verdünnt man mit etwas absol. Äther und kocht noch 1—2 Stunden. Einzelne Proben des Bromids reagierten auch sehr gut nach Zugabe von etwas Jod, ohne daß ein Anätzen notwendig gewesen wäre. Doch waren dies Ausnahmen. Das Magnesium nimmt man am besten im Überschuß (2 Atome statt 1 Atom).

Um das *Xanthenol* darzustellen, trägt man 6 g fein gepulvertes und getrocknetes *Xanthon* direkt in die Grignardsche Lösung aus 2,4 g *Magnesium* und 13 g *Bromid* ein, kocht 10—15 Minuten lang, saugt nach dem Erkalten den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit absolutem Äther aus und zersetzt ihn schließlich mit Chlorammoniumlösung und gewöhnlichem Äther. Die schnell und unter Ausschluß von Säurespuren konz. Lösung scheidet auf Zusatz des 2—3fachen Volums Petroläther das Carbinol in Gestalt rosettenförmig angeordneter Nadeln ab. Diese sind außer in dem erwähnten Petroläther in den meisten anderen Mitteln leicht und in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe unter Übergang ins Sulfat löslich. Bei langsamem Erhitzen spaltet die Substanz allmählich Wasser ab und schmilzt dann bei 205—206°, dem Schmelzpunkt des Allenderivates. Im vorgewärmten Bad kann der Zersetzungspunkt zu 120° gefunden werden. Im verschlossenen Gefäß ist das *Xanthenol* haltbar; 1—2stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade genügt dagegen, um das Wasser quantitativ abzuspalten.

0,5015 g Subst. verloren hierbei 0,0243 g an Gewicht. — 0,1411 g Subst.: 0,4458 g CO_2, 0,0654 g H_2O.

$C_{27}H_{20}O_2$	Ber. C 86,14	H 5,36	H_2O 4,8
	Gef. „ 86,19	„ 5,19	„ 4,8.

Salze des 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthenols. (T.)

Das *Perchlorat* (IV, R = ClO_4) ist früher schon beschrieben worden.[1]) Die Darstellung wurde noch etwas modifiziert: Man dampft von der getrockneten ätherischen Lösung des *Carbinols*, wie man sie beim Zersetzen der magnesium-organischen Doppelverbindung erhält (selbstverständlich ist hier das Abfiltrieren dieser Verbindung nicht nötig), den Äther ab, nimmt den Rückstand mit trocknem Benzol auf und fällt jetzt erst das Perchlorat unter starkem Kratzen und Rühren mit einem Gemisch

[1]) B. 55, 2275 (1922).

Digitized by Google

von 1 Vol. 70-prozentiger *Überchlorsäure* und 5 Vol. *Essigsäureanhydrid.* Das Salz kommt so viel gröber krystallin heraus als aus ätherischer Lösung und läßt sich besser filtrieren. Man wäscht mit Benzol und trocknet auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden ist. Das gleichfalls früher schon erwähnte

Chlorid-Hydrochlorid (IV, R = Cl.HCl) stellt man aus der wie oben gewonnenen benzolischen Lösung des rohen *Carbinols* durch Einleiten von Salzsäuregas her. Von dieser Substanz ist nachzutragen, daß sie in 2 Modifikationen existiert. Die eine krystallisiert in hellroten, feinen Nadeln, die andere in dunkelroten, derben, grünschillernden Krystallen, die sich im vorgewärmten Bad bei 156—157° zersetzen. Die Darstellungsweise des

Bromid-Hydrobromids (IV, R = Br.HBr) ist der des eben beschriebenen Körpers analog. Die Substanz gleicht diesem äußerlich und schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°.

0,1315 g Subst.: 5,13 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{20}OBr_2$ Ber. Br 30,73 Gef. Br 31,18.

Die *Doppelsalze* des substituierten *Xanthyl-chlorids* fallen aus den Lösungen des *Chlorid-Hydrochlorids* in Eisessig auf Zusatz von Schwermetallchloriden aus.

Das *Zinkchlorid*salz bildet rotbraune Krystalle vom Zersetzungsp. 165—166°. Beide lassen sich aus einem Gemisch von warmem *Nitrobenzol* und *Benzol* umkrystallisieren.

0,1387 g Subst.: 7,67 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{19}OCl_3Zn$ Ber. Cl 20,03 Gef. Cl 19,61.

0,1235 g Subst.: 8,93 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{19}OCl_4Fe$ Ber. Cl 25,50 Gef. Cl 25,60.

Die *Perhalogenide* lassen sich ähnlich aus den Lösungen der *Hydrohalogenide* in Eisessig mit einer Lösung von *Brom* im gleichen Mittel darstellen.

Das *Chlorid-Tetrabromid* und *Bromid-Tetrabromid* sind rotbraune, krystalline Pulver von den Zersetzungsp. 123—124° bzw. 128—129°, die an der Luft langsam ihr Halogen verlieren und deshalb in gut verschlossener Flasche aufzubewahren sind.

0,1445 g Subst.: 10,33 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{19}OClBr_4$ Ber. 10,11 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

0,1474 g Subst.: 9,68 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{27}H_{19}OBr_5$ Ber. 52,66 Gef. 52,5.

9-[β,β-Diphenylvinyliden]-xanthen (V). (T.)

Diese Substanz ist gleichfalls früher schon kurz beschrieben worden. Sie läßt sich außer nach der angegebenen Methode

Digitized by Google

noch auf verschiedene Weise bereiten. Am besten kocht man das *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-Chlorid-Hydrochlorid* (IV, R = Cl . HCl) mit verdünnter Natronlauge, bis das gefärbte Salz völlig farblos geworden ist, filtriert, wäscht, trocknet und krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um.

9-Äthoxy-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthen (IV, R = OC_2H_5). (T.)

Reibt man fein gepulvertes *Chlorid-Hydrochlorid* mit der 10—20fachen Menge Äthylalkohol im Mörser tüchtig zusammen, oder schüttelt man die beiden Substanzen im verschlossenen Gefäß miteinander kräftig durch, so färbt sich der Alkohol schwach rosa und der gesuchte Äther scheidet sich als weißes Pulver ab. Sind in diesem keine roten Teilchen mehr zu erkennen, so filtriert man ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Die Substanz krystallisiert aus siedendem Äthylalkohol in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmelzp. 133—134°. Mit Säuren entstehen die gefärbten Salze zurück.

0,1394 g Subst.: 0,4381 g CO_2, 0,0722 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$ Ber. C 86,11 H 5,98
Gef. „ 85,74 „ 5,80.

9-Methoxy-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthen (IV, R = OCH_3) (T.)

wird analog bereitet. Man krystallisiert zunächst aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol, dann aus Benzin (K. P. 90—100°) um und bekommt die Substanz so in Form schillernder Blättchen vom Schmelzp. 136—137°.

0,1401 g Subst.: 0,4422 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86,12 H 5,68
Gef. „ 86,11 „ 5.72.

9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthen (IV, R = H).

1. Methode (T.). Man suspendiert 2 g *9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthylchlorid-Hydrochlorid* in 50 ccm 96-prozentigem Alkohol und bringt durch Sättigen desselben mit Salzsäuregas unter gleichzeitigem Erwärmen den anfangs abgeschiedenen Äthyläther wieder in Lösung. Dann gibt man 6 g vorher durch $^1/_4$stündiges Verweilen in 1-prozentiger Sublimatlösung amalgamierte Zinkwolle hinzu und erwärmt unter gleichzeitigem weiteren Einleiten von Salzsäure fast zum Sieden, bis die Lösung nach etwa 1—2 Stunden nur noch schwach gefärbt und das Zink

Digitized by Google

verschwunden ist. Es haben sich dann schon reichliche Mengen farbloser Krystalle abgeschieden, die sich beim Abkühlen noch vermehren. Durch Umkrystallisieren aus Benzin (K. P. 90—100°) läßt sich die Substanz leicht vom beigemengten Quecksilberschlamm trennen. Aus der alkoholischen Mutterlauge kann nichts Definiertes mehr herausgearbeitet werden. Die Substanz scheidet sich aus dem Benzin in großen, derben, glänzenden, würfelähnlichen Krystallen ab, die bei 164—165° schmelzen und in Alkohol und kaltem Eisessig schwer, in Benzol leicht löslich sind.

2. Methode (Tm.). *Xanthhydrol*, mit 1,1 Mol. *Malonsäure* und 2—3 Mol trocknem *Pyridin* zunächst 2—3 Stunden gelinde auf 60°, dann noch bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung auf 100° erhitzt, gibt mit 80 Proz. der Theorie *9-(Xanthyl)-essigsäure.*[1]) Diese wird durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, und durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht der *Xanthylessigsäureäthylester*, der bei 42° schmilzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

0,2717 g Subst.: 0,7586 g CO_2, 0,1487 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber. C 79,09	H 6,01
	Gef. „ 76,17	„ 6,12.

Mit 3 Mol *Magnesium-brombenzol* in üblicher Weise behandelt liefert der Ester in guter Ausbeute den

1, 1-Diphenyl-2-[9-xanthyl]-äthylalkohol (VII)

in Gestalt eines bald erstarrenden Öls, das mit Petroläther oder Methylalkohol verrieben, abgesaugt und aus Alkohol oder Benzin (Siedep. 90—100°) umkrystallisiert wird. Er bildet dann farblose Nadeln vom Schmelzp. 129°.

0,2050 g Subst.: 0,6426 g CO_2, 0,1063 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_2$	Ber. C 85,68	H 5,86
	Gef. „ 85,52	„ 5,80.

Der Alkohol ist äußerst beständig. So ließ er sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren (Siedep.$_9$ 185°), ja sogar bei gewöhnlichem Druck im Reagenzglas zum Sieden erhitzen. 3stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt keine

[1]) Bl. (3) 35, 1007 (1906).

Digitized by Google

Wasserabspaltung. Diese erfolgt beim Kochen der Lösungen mit *Phosphorpentoxyd*, besser durch Einleiten von Salzsäuregas in die heiße konz. Lösung des Carbinols in Eisessig. Das *9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthen* (IV, R=H, VI) fällt dann schon in der Hitze aus. Es zeigt den richtigen Schmelzp. 164—165° und erweist sich durch Mischprobe und die zweite der angegebenen Analysen als identisch mit dem nach der 1. Methode gewonnenen Produkt.

0,1326 g und 0,1979 g Subst.: 0,4366 g u. 0,6536 g CO_2, 0,0664 g und 0,1033 g H_2O.

$C_{27}H_{20}O$ Ber. C 89,96 H 5,60
Gef. „ 89,83, 90,1 „ 5,60, 5,84.

Reaktion des 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthens mit Brom (Tm.).

Die Lösungen des genannten Körpers in absolutem Äther lassen auf Zusatz von Brom sofort einen hellbraunen Niederschlag von *Xanthyl-perbromid* fallen, der durch Umwandlung in das bekannte *Xanthyl-perchlorat* vom Schmelzp. 228° und Analyse dieses identifiziert wurde. Das ätherische Filtrat vom *Perbromid* wurde zunächst mit Natronlauge und Sulfit vom Brom befreit, getrocknet und dann bei einer Wasserbadtemperatur von 40 bis 50° konzentriert. Die letzten Reste des Äthers entfernte man im Vakuum. Der bald erstarrende Rückstand wurde nach dem Verreiben mit Petroläther isoliert und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Die derben, farblosen, rosettenförmig angeordneten Nadeln schmelzen unter Braunfärbung und Zersetzung bei 88—89° und geben im Gemisch mit dem bekannten *1, 1, 1-Tribrom-2, 2-diphenyl-äthan* vom Schmelzp. 89° eine starke Schmelzpunktsdepression.

0,2058 g Subst.: 14,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{14}H_{11}Br_3$ Ber. Br 57,46 Gef. Br 57,47.

Kocht man den Körper kurze Zeit mit methylalkoholischem Kali, so fällt Wasser ein schnell erstarrendes Öl aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 83° schmilzt und mit dem bekannten *1, 1-Diphenyl-2, 2-dibromäthylen* vom Schmelzpunkt 83° keine Depression gibt.

0,2070 g Subst.: 11,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_{14}H_{10}Br_2$ Ber. Br 47,29 Gef. Br 47,49.

Digitized by Google

Damit ist die Identität der beiden Verbindungen sicher bewiesen. Für das fragliche *Tribrom-diphenyl-äthan* folgt aus diesen Versuchen eindeutig, daß es das *1, 1, 2-Tribrom-2, 2-diphenyläthan* ist.

Zur *reduzierenden Spaltung* (Tm.) trägt man das *9-(β, β-Diphenylvinyl-xanthen* in ein Gemisch von Eisessig, konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor ein und kocht 2 Stunden lang. Die Aufarbeitung ergab einen farblosen, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 99—100° schmelzenden Körper, der sich durch Analyse und Mol.-Gewicht als *Xanthen* erwies, für das der gleiche Schmelzpunkt angegeben ist.

0,1359 g Subst.: 0,4276 g CO_2, 0,0672 g H_2O. — 0,2405 g Subst. in 9,97 g gefrierendem Benzol ($K = 5100$): $\Delta = 0{,}666°$.

$C_{13}H_{10}O$	Ber. C 85,66	H 5,53	M 182,15
	Gef. „ 85,84	„ 5,53	„ 185.

Die *Oxydation* des *Xanthens* mit *Chromsäure* in Eisessig gab glatt *Xanthon* vom Schmelzp. 173—174° (Mischprobe!).

9-Äthyl-9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthen (IV, R = C_2H_5). (Tm.)

Man trägt *9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthyl-perchlorat* in 4 Mol. Magnesium-bromäthyl-lösung ein. Das Salz löst sich unter lebhaftem Aufsieden des Äthers. Der Überschuß an Grignardschem Reagens ist nötig, da sonst das feste Salz nicht gut reagiert. Nach dem Zersetzen der Magnesiumsalze trocknet man die ätherische Lösung und behandelt zunächst mit *Überchlorsäure-Essigsäureanhydrid.* Meist erhält man hierbei einen geringen Niederschlag von Ausgangsperchlorat und *Äthyl-xanthyl-perchlorat.*

Dieses verdankt seine Entstehung dem Umstand, daß das *Perchlorat* meist eine geringfügige Verunreinigung von *Xanthon* enthält, die anfangs beim Fällen aus der benzolischen Lösung wahrscheinlich als *Xanthon-perchlorat* mitgerissen wird, da diese immer etwas überschüssiges *Xanthon* enthält. (Diese kleine Verunreinigung schadet im allgemeinen gar nichts. Sie kann auch leicht vermieden werden, wenn man das Salz aus umkrystallisiertem *9-[β, β-Diphenylvinyliden]-xanthen* (V) darstellt.)

Das Filtrat vom *Perchloratgemisch* liefert nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers die gesuchte Substanz in Form eines Krystallkuchens, der mit heißem Benzin (Siedepunkt 90—100°) aufgenommen wird. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Krystalle ab, die denen des nicht äthyl-substituierten Körpers äußerlich und in den Löslichkeitsverhältnissen gleichen und bei 129—130° schmelzen.

Digitized by Google

0,2684 g Subst.: 0,8826 g CO_2, 0,1527 g H_2O.
$C_{39}H_{24}O$ Ber. C 89,65 H 6,28
Gef. „ 89,71 „ 6,87.

Die *Spaltung durch Brom* vollzieht sich unter denselben Bedingungen wie die des Stammkörpers. In dem Filtrat vom Perchlorat läßt sich wieder das *1, 1, 2-Tribrom-2, 2-Diphenyläthan* vom Schmelzp. 88—89° nachweisen.

Das *Perbromid* läßt sich in ein gelbes, noch nicht einheitliches *Perchlorat* von erheblich zu niedrigem *Überchlorsäuregehalt* umwandeln, das sich jedoch nach der Hydrolyse durch fraktionierte Fällung in das zuerst ausfallende *9-Äthyl-xanthyl-perchlorat* und eine zweite, bromhaltige Fraktion spalten läßt. Daraus folgt, daß ein Teil des *Äthyl-xanthen-derivates* bei der Spaltung im Kern bromiert worden ist, was mit dem niedrigen *Überchlorsäuregehalt* des Rohproduktes in Einklang steht.

Zum Vergleich wurde das *9-Äthylxanthenol* aus *Magnesiumbromäthyl* und *Xanthon* hergestellt und in ätherischer Lösung in üblicher Weise ins Perchlorat umgewandelt. Das orange-gelb gefärbte Salz zersetzt sich bei 211°, das aus dem Spaltprodukt gewonnene bei derselben Temperatur.

Beim Anstellen der Mischprobe mit diesem und ähnlichen Perchloraten ist man leicht Täuschungen unterworfen durch den Umstand, daß der Zersetzungspunkt sehr stark vom Feinheitsgrad abhängt und durch feines Pulvern bis um 10° herabgedrückt werden kann. Man findet daher meistens eine geringe Schmelzpunktsdepression, wenn man zwei identische, aber auf verschiedene Weise gewonnene Perchlorate durch Zusammenreiben gemischt hat.

Am sichersten werden die Salze durch ihren Überchlorsäuregehalt charakterisiert.

0,1705 g Subst. (durch Spaltung): 4,15 ccm $Ba(OH)_2$ (F = 1,311).
0,2405 g „ (synthetisch): 5,9 „ „ „
$C_{15}H_{13}OClO_4$ Ber. ClO_4 32,22 Gef. 31,74, 31,99.

Arbeitsweise zur Darstellung des 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyls und der anderen Tetraaryl-allylradikale (T.).

Die Umsetzung der *Perchlorate* mit *Magnesium-bromarylen* geschieht zweckmäßig in einem Apparat nach Fig. 1.

In dem Kolben *A* von 200 ccm Inhalt befindet sich die zuvor filtrierte Grignardsche Lösung. Der etwa 1 cm weite Ansatz *a* ist durch ein 7—10 cm langes, weites Schlauchstück mit dem Einfüllrohr *B* verbunden, in dem sich das feinpulverisierte *Perchlorat* befindet und in das rechts die

Digitized by Google

Stickstoffleitung einmündet. Der von einer Bombe gelieferte *Stickstoff* wird in der üblichen[1]) Weise gewaschen und getrocknet.

Der zweite Ansatz *b* des Kolbens *A* steht wieder durch ein Schlauchstück mit einem Rückflußkühler in Verbindung, der Hals *c* des Kolbens bleibt zunächst verschlossen.

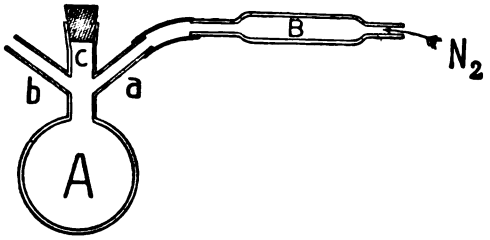


Fig. 1.

Man erwärmt den Äther zum Sieden und leitet gleichzeitig Stickstoff durch die Apparatur, um die Luft aus *A* völlig zu verdrängen. Darauf läßt man erkalten nnd schüttet das Perchlorat unter Klopfen an das Rohr *B* allmählich in die Grignardsche Lösung ein. Kräftiges Schütteln von *A* während des Eintragens begünstigt die Umsetzung sehr. Zum Schluß kann

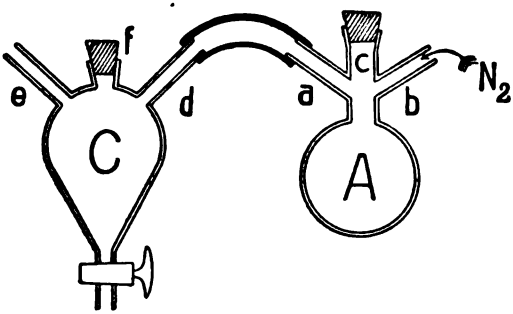


Fig. 2.

man noch einen Augenblick zum gelinden Sieden erhitzen, worauf das *Perchlorat* völlig verschwunden sein muß. Wesentlich zum guten Gelingen des Versuchs ist ein großer Überschuß an Grignardschem Reagens (4—5 Mol).

Nach dem Erkalten wird der Rückflußkühler abgenommen, an *b* eine zweite Stickstoffleitung angesetzt, die man durch Gabelung hinter *B* erhält, das Rohr *B* entfernt und die erste Stickstoffleitung geschlossen.

---

[1]) **B. 46**, 2843 (1913).

Digitized by Google

Man verbindet dann *a* durch ein weites Schlauchstück mit einem etwa $^1/_4$ Liter fassenden, besonders geformten Scheidetrichter nach Fig. 2. Dieser ist zunächst mit Wasser gefüllt, das man unter Verschließen von *e* und *f* auslaufen läßt, sodaß sich der Trichter völlig mit Stickstoff füllt. Man läßt *e* verschlossen, öffnet *f* und gibt kalte, gesättigte Salmiaklösung und Eisstückchen in den Trichter hinein. Nach dem Öffnen von *e* und Verschließen von *f* kann man dann die das Radikal als Suspension enthaltende Lösung von *A* nach *C* vorsichtig hinübergießen und eventuell in *A* zurückgebliebene Anteile mit etwas Äther nachspülen, den man durch *c* nach *A* gießt, indem man gleichzeitig *e* mit dem Finger verschließt.

Unter Umschalten des Stickstoffstromes löst man dann den Kolben *A* vom Scheidetrichter *C* in der gleichen Weise wie vorher das Einfüllrohr *B* vom Kolben *A*. Man schüttelt die im Trichter befindliche ätherische Schicht tüchtig mit der Chlorammoniumlösung durch, wobei man *d* mit dem Finger verschließt und den an *e* angesetzten Schlauch kurz abkneift. Man wäscht

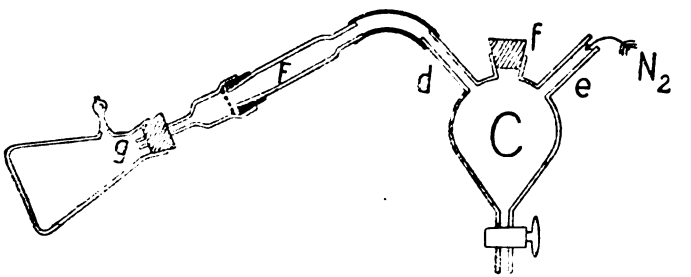


Fig. 3.

nochmals mit der gleichen Lösung, dann zweimal mit Wasser aus, wobei man wieder die Waschflüssigkeiten nach dem Verschließen von *d* durch *f* eingießt. Trotzdem im Äther das Radikal als fester Niederschlag suspendiert ist, trennt sich die ätherische Schicht eventuell auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol leicht und schnell vom Wasser ab. Zum Schluß setzt man nach Fig. 3 an *a* ein Schlenksches Filtrierröhrchen *F*[1]) an und filtriert das Radikal unter ruckweisem, schwachen Saugen ab. Es wird mit Alkohol, Äther und etwas absol. Äther ausgewaschen. Man entfernt dann die Saugflasche, durchsticht mit einem dünnen Draht von *g* aus das Filter, leitet von hier aus Stickstoff ein, nimmt den Scheidetrichter ab und kann dann das Radikal in *F* auflockern und im Stickstoffstrom trocknen. Es wird schließlich in ein Röhrchen nach Schlenk[2]) übergeführt und dort aufbewahrt.

Di-[9-(β,β-Diphenylvinyl)-xanthyl] (XXVII)$_2$ (T.).

Aus 10 g *Brombenzol*, 2 g Magnesium in 30 ccm Äther und 5 g *Perchlorat* entstehen 2 g des dimolaren Radikals. Bei dem

[1]) A. 372, Taf. I (S. 16—17), Fig. I. [2]) Ebenda, Fig. II.

Digitized by Google

früher[1]) schon beschriebenen Versuch bezieht sich die theoretisch berechnete Menge des gebildeten *Diphenyls* auf die tatsächlich gefundene Menge des Radikals, nicht auf die überhaupt mögliche, da ja nebenher noch das *9-Phenyl-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, $R = C_6H_5$) entsteht, dessen Isolierung weiter unten beschrieben wird.

Das dimolare *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl* ist ein farbloses, krystallines Pulver, das in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer, am schwersten in *Alkohol* und *Petroläther* löslich ist. Heißes *Benzol*, *Toluol* oder *Chloroform* lösen dagegen reichlich mit tiefbrauner Farbe.

Die analysenreine Substanz wird aus dem Rohprodukt durch mehrstündiges Trocknen im Vakuum bei etwa 60° (Chloroformdampf) in einer Stickstoffatmosphäre erhalten. Sie schmilzt bei 144—145° unter Braunfärbung.

0,1350 g Subst.: 0,4458 g CO_2, 0,0667 g H_2O. — 0,1401 g Subst.: 0,4623 g CO_2, 0,0673 g H_2O. — 0,1190, 0,1960, 0,2769 g Subst. gaben in 12 g gefrierendem *Naphthalin* ($K = 6900$) $\Delta = 0{,}150°$, 0,247°, 0,353°.

$C_{37}H_{19}O$ bzw. $C_{54}H_{38}O_2$	Ber. C 90,22		H 5,33,	M 359 bzw. 718	
	Gef. „ 90,09	90,02	„ 5,53, 5,38	„ 456	456 451

454.

Dies entspricht einem Dissoziationsgrad von 58 Proz.

9-Phenyl-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen (IV, $R = C_6H_5$) (T.).

Diese Substanz entsteht bekanntlich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Radikals nach der eben beschriebenen Methode. Zu ihrer Gewinnung behandelt man zunächst die ätherische Mutterlauge vom *Radikal* nach dem Trocknen mit *Überchlorsäure*, um das beigemengte *Radikal-peroxyd* zu beseitigen, filtriert vom *Perchlorat* ab und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf, bis kein *Diphenyl* mehr übergeht. Das zurückbleibende Harz kocht man mit wenig Eisessig, worauf beim Abkühlen und Kratzen die gesuchte Substanz krystallinisch herauskommt. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um und erhält farnkrautartige Aggregate farbloser Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

0,1498 g Subst.: 0,4974 g CO_2, 0,0774 g H_2O. — 0,5485 g Subst. in 9, 10, 11,05, 12,3 13,5 ccm Benzol (K für Volum = 3200) gaben $\Delta = 0{,}456°$,

[1]) B. 55, 2277 (1922).

Digitized by Google

0,416°, 0,376°, 0,334°, 0,292° (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann).

$C_{33}H_{24}O$ Ber. C 90,79 H 5,54 M 436
Gef. „ 90,60 „ 5,77 „ 428, 422, 423, 427, 445, im Mittel **429.**

Die *Spaltung durch Brom* (Tm.) führt man ebenso wie die vorn beschriebenen ähnlichen Spaltungen durch. Nach dem Verwandeln des *Perbromids* ins *Perchlorat* zeigt dieses als Rohprodukt schon den richtigen Schmelzp. 281—282° und die richtige Zusammensetzung des *9-Phenyl-xanthyl-perchlorats.*

0,2086 g Subst.: 4,5 ccm $Ba(OH)_2$ (F = 1,311).

$C_{19}H_{13}OClO_4$ Ber. ClO_4, 27,9 Gef. 28,1.

Die *Reduktion mit Jodwasserstoff* (Tm.) wird in derselben Weise durchgeführt wie die des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthens.* Resultat: *Phenylxanthen*, erkennbar an seinem richtigen Schmelzpunkt 145°.

9-[α-Naphthyl]-9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen (IV, R = $\alpha C_{10}H_7$) (T.).

Als man die *Magnesiumverbindung* aus 10 g *α-Bromnaphthalin* mit 5 g *Perchlorat* umsetzte, schieden sich direkt 3,5 g einer weißen Substanz, also erheblich mehr als bei dem Versuch mit *Brombenzol*, ab. Ein Vorversuch lehrte jedoch, daß hier ein Gemisch des Radikals mit dem in der Überschrift genannten Körper vorlag. Man löste daher das Gemenge in heißem *Benzol* und leitete durch die tiefbraune Lösung bis zur Entfärbung Luft. Nach dem Abkühlen krystallisierte die Hauptmenge des *Peroxyds* aus und wurde durch Mischprobe mit einem anderen Präparat identifiziert, das aus dem auf die andere Weise dargestellten Radikal erhalten worden war. Das Filtrat vom *Peroxyd* wurde zunächst mit *Überchlorsäure* behandelt und dann die vom ausgefallenen *Perchlorat* abfiltrierte Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das so erhaltene dicke Öl wurde nach dem Anreiben mit Eisessig fest. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von *Benzol* und *Methylalkohol* bildete die Substanz weiße Nadeln vom Schmelzp. 180—181°.

0,1410 g Subst.: 0,4714 g CO_2, 0,0675 g H_2O. — 0,4956 g Subst. in 8,0, 8,9, 13,5 ccm Benzol (*K* für Volum = 3200), Δ = 0,414°, 0,373°, 0,250° (ebullioskopisch nach Landsberger-Beckmann).

$C_{37}H_{26}O$ Ber. C 91,32 H 5,39 M 486
Gef. „ 91,21 „ 5,36 „ 479, 478, 470, Mittel **476.**

Digitized by Google

Darstellung des 9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthyl-radikals aus dem 9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthyl-chlorid-tetrabromid (T.).

Man bedient sich zunächst des in Fig. 1 wiedergegebenen Apparats. Rohr *B* wird mit dem *Perbromid* (10 g), *A* zur Hälfte mit trockenem Chloroform angefüllt, in dem 20 g Kupferbronze suspendiert sind. Nachdem die Luft durch Stickstoff verdrängt ist, läßt man das *Perbromid* portionsweise in das vorher angewärmte Chloroform fallen. Die Umsetzung geht beim Schütteln des Gefäßes *A* sehr schnell vor sich, was man an dem Umschlag der Farbe von Rot nach Braun erkennt. Man filtriert heiß im Stickstoffstrom durch ein gehärtetes Filter vom Kupfer und Kupferhalogenid ab, dampft ein, fällt das Radikal mit absol. Alkohol aus und filtriert es ab. Die Substanz konnte durch die gleich zu beschreibenden Reaktionen identifiziert werden. Doch war sie noch nicht rein. Beim Umkrystallisieren aus Benzol — natürlich unter Luftabschluß — erhielt man neben den nadelförmigen Krystallen des Radikals auch die typischen derben Platten des Allenderivates *9-[β, β-Diphenyl-vinyliden]-xanthen* (V), das durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert wurde. Diese Beimengung entsteht durch den Wärmezerfall des *Perbromids*. Sie läßt sich nicht vom Radikal abtrennen, so daß die Methode zur praktischen Darstellung dieses Körpers nicht in Frage kommt.

Reaktionen des Radikals.

Das farblose *Peroxyd* (XXVIII.)(T.) ist früher schon beschrieben worden. Es läßt sich aus Benzol + Petroläther umkrystallisieren und bildet dann farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 149—150°. Durch Fällen aus benzolischer Lösung mit Überchlorsäure wird so gut wie quantitativ das rote *9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthyl-perchlorat* (IV, R = ClO_4) zurückgebildet.[1])

Zur *Einwirkung von Brom* (T) suspendierte man das feingepulverte Radikal (0,425 g) in kaltem Eisessig und versetzte tropfenweise mit einem Überschuß von *Brom* im gleichen Lösungsmittel. Das abgeschiedene rotbraune *Perbromid* (0,7 g = 81 Proz. der Theorie) glich in allen Stücken dem früher gewonnenen *9-[β, β-Diphenylvinyl]-xanthyl-bromid-perbromid* (IV, R = $Br.Br_4$) und zeigte den gleichen Schmelzp. 128—129° wie dieses.

Die *Reaktion mit Hydrazobenzol* (T.) wurde ganz nach den Angaben von St. Goldschmidt[2]) durchgeführt. Es resultierte

[1]) In die zweite der früher [B. 55, 2277 (1922)] gegebenen Analysen hat sich ein Fehler eingeschlichen. Es ist dort an Stelle des Wassergewichts die Gewichtszunahme des Kontrollrohrs angeführt worden. Es muß heißen: 0,1250 g Subst. gaben 0,3966 g CO_2 und 0,0597 g H_2O statt 0,0117 g H_2O.

[2]) B. 55, 3219 (1922).

Digitized by Google

eine Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzp. 164—165° zeigte und auf Grund der Mischprobe mit dem *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R = H) identisch war.

9-[β,β-Diphenyl-vinyl]-xanthyl-diphenylamin (XXIX) (Tm.) entsteht beim Erwärmen des *Radikals* mit der äquimolaren Menge *Tetraphenyl-hydrazin* während zweier Stunden in Toluollösung auf 100°. Die anfangs tiefbraune Lösung ist zum Schluß nur noch schwach grünlich gelb gefärbt. Man verdampft das Toluol im Vakuum, verreibt den Rückstand mit wenig Äther und krystallisiert aus Benzin um. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 194—196°. (Unter Braunfärbung.) Überchlorsäure fällt aus benzolischer Lösung das bekannte rote Perchlorat aus.

0,0961 g Subst.: 2,5 ccm feuchten N_2 (21,5°, 746 mm).

$C_{39}H_{29}NO$ Ber. N 2,65 Gef. N 2,88

Verbindungen des 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyls mit Natrium und Kalium.

Hinsichtlich der Arbeitsweise mit den gegen *Luft*, *Feuchtigkeit* und *Kohlendioxyd* gleich empfindlichen *Radikalmetallverbindungen* sei auf die Arbeiten von Schlenk[1]) verwiesen, die hier in allen Punkten zum Vorbild dienen können.

1. Die *Alkalimetalladdition an das isolierte Radikal* (T.) beginnt meist nach kurzer Zeit. Die Lösung färbt sich zunächst grünlich, nimmt aber bald mit dem Fortschreiten der Reaktion eine eigentümlich grün-rot dichroitische Farbe an, die schließlich so intensiv wird, daß die Lösung im auffallenden Licht fast schwarz erscheint. Die Natriumverbindung bleibt im allgemeinen im Äther gelöst, die Kaliumverbindung krystallisiert stets in Form eines kupferroten krystallinen Schlammes oder auch in großen, prächtigen, gleichfarbigen Nadeln aus.

2. Umsatz des *Perchlorats mit Alkalimetall* (T.). Es lassen sich bequem Ansätze von 5 g staubfein gepulvertem, scharf getrocknetem *Perchlorat* und 2 g *Natriumstaub* in 100 ccm absolutem Äther verarbeiten. Die Zeit bis zum Beginn der Reaktion schwankt zwischen 2 Stunden und 2 Tagen. Der Beginn ist daran zu erkennen, daß sich bei ruhender Stickstoffröhre einzelne Metallkügelchen mit dunklen Schlieren bedecken, die beim Umschütteln rasch verschwinden. Die Menge des im Äther

[1]) B. **46**, 2843 (1913).

Digitized by Google

suspendierten Perchlorats nimmt von da an rasch ab, gleichzeitig nimmt der Äther die gelbe Farbe der Radikallösungen an. Schließlich schlägt die Farbe ziemlich scharf nach grünrot, der Farbe der Alkalimetallverbindung um.[1]) Um die Reaktion bestimmt zu vollenden, schüttelte man stets vom Beginn der Umsetzung an noch 2—3 Tage lang.

Durch Verwendung der flüssigen *Kalium-Natrium*-Legierung kann man den Versuch zu einem äußerst farbenprächtigen Vorlesungsversuch gestalten. Die Reaktion beginnt dann sofort, der Äther erwärmt sich stark, das Perchlorat verschwindet rapide und der Farbumschlag von leuchtend rot über braungelb nach grün-rot tritt schon nach 5 Minuten ein. Nach weiteren 10—15 Minuten ist die Reaktion beendet und es hat sich massenhaft die kupferfarbene Kaliumverbindung abgeschieden.

3. Zur *Umsetzung* der früher beschriebenen *9-[β,β-Diphenylvinyl]xanthyl-alkyläther* (IV, $R = OC_2H_5$ bzw. OCH_3) (Tm.) benützt man Kaliumstaub oder noch besser die erwähnte flüssige Legierung, da Natrium allein zu langsam wirkt.

4. Die *Reaktion* des *9-(β,β-Diphenylvinyl]-xanthens* (T.) mit *Alkalimetall* vollzieht sich äußerlich unter genau den gleichen Farberscheinungen, wie man sie bei der Einwirkung des Metalls auf das freie Radikal selbst beobachten kann.

Umsetzungen der Metallverbindungen (T.).

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit brachte man diese Substanzen einstweilen noch nicht zur Analyse. Ihre Konstitution wird jedoch einwandfrei durch ihre Reaktionen sichergestellt, welche die auf die vier Methoden bereiteten Verbindungen in gleicher Weise zeigen.

1. *Trockne Luft* entfärbt die Lösungen der Metallverbindungen sehr bald. Gießt man vom überschüssigen Metallpulver ab, schüttelt mit Wasser durch und trocknet, so läßt sich das entstandene *Radikalperoxyd* leicht durch Ausfällen mit Überchlorsäure als *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthylperchlorat* (IV, $R = ClO_4$) nachweisen.

2. *Wasser, Alkohol* und andere Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom bringen gleichfalls die tiefe Farbe der Metallverbindungen schnell zum Verschwinden. Nach dem Abtrennen vom Metall usw. bekommt man eine krystalline Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 164 bis 165° schmilzt und mit dem früher beschriebenen *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthen* identisch ist. (Mischprobe.)

[1]) Vgl. B. **49**, 609, Anm. 2 (1916).

Digitized by Google

3. *Bromäthyl* reagiert mit der *Alkalimetallverbindung* sehr schnell unter Entfärbung und Abscheidung von *Alkalibromid.* Die Aufarbeitung ergibt ohne jede Schwierigkeit das *9-Äthyl-9-[-β,β-diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R = C_2H_5) vom Schmelzp. 129° bis 130°, das durch Mischprobe mit dem früher gewonnenen Produkt identifiziert wurde.

Neue Herstellungsmethode
für das 9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-radikal (T.).

Man gießt die aus 5 g *Perchlorat* gewonnene Lösung des *Radikalnatriums* in eine zweite Stickstoffröhre, in der 5 g Perchlorat, in absolutem Äther suspendiert, enthalten sind. Die tiefe Farbe der ätherischen Lösung hellt sich nach gelbbraun auf, das Perchlorat verschwindet größtenteils und es bildet sich ein dichter weißer Niederschlag von *Natriumperchlorat* und *Radikal.* Man dekantiert den Äther unter Stickstoff durch ein Filter in einen Kolben ab, zieht den Rückstand dreimal mit heißem Benzol aus und destilliert schließlich den Äther und das Benzol von den vereinigten Auszügen ab. Aus dem stark konzentrierten Rückstand scheidet sich das *Di-[9-(β,β-diphenylvinyl)-xanthyl]* in guter Ausbeute ab und kann durch Filtration in der früher beschriebenen Weise isoliert werden. Das *Radikal* läßt sich so zwar in fast *quantitativer Ausbeute* aus dem *Perchlorat* gewinnen, doch ist die Darstellung recht umständlich und liefert auch nach den bisherigen Erfahrungen kein so reines Produkt, wie die früher beschriebene Umsetzung des Perchlorats mit Grignardschem Reagens. Ich kann diese Methode daher zur praktischen Herstellung des Radikals nicht empfehlen.

2. Methoxylsubstituierte Tetraphenyl-allyl-derivate.

Die Darstellung des *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allyl-perchlorats* (XVII, R = ClO_4) und die des *1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allens* (XIX) ist früher[1]) schon beschrieben worden. Bei der Gewinnung des zuletzt genannten Körpers verfährt man am besten so, daß man die wie dort erhaltene Lösung des *Perchlorats* in trocknem Pyridin in stark verdünnte Schwefelsäure eingießt, worauf das zunächst ölig abgeschiedene Allenderivat bald fest wird und abgesaugt werden kann.

[1]) B. 54, 2273, 2274 (1922).

Digitized by Google

1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-propan (XX). (B.)

Man reduziert das Allenderivat mit siedendem Alkohol und Natrium, bis eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure keine intensive Färbung mehr gibt.[1]) Nach dem Eingießen in Wasser wird das Reduktionsprodukt mit Äther isoliert und so in quantitativer Ausbeute erhalten. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 86—88°.

0,1560 g Subst.: 0,4861 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O_2$	Ber. C 85,25	H 6,91
	Gef. „ 85,01	„ 6,86.

1,1-Di-p-anisyl-1-äthyl-3-3-diphenyl-propen (XVII, R = C_2H_5) (B.) wird analog dem *9-Äthyl-9-[β,β-diphenylvinyl]-xanthen* (IV, R = C_2H_5) dargestellt, doch kann die Behandlung mit Überchlorsäure unterbleiben. Das in guter Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 104—105°.

0,1159 g Subst.: 0,3649 g CO_2, 0,0737 g H_2O.

$C_{31}H_{30}O_2$	Ber. C 85,67	H 6,96
	Gef. „ 85,89	„ 7,12.

1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenyl-allyl (XXX). (B.)

Bei der Darstellung dieses Radikals kann die zur Gewinnung des *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyls* gegebene Vorschrift als genaues Vorbild dienen. Läßt man nach dem Eintragen des Perchlorats die intensiv braunrot gefärbte Lösung ruhig stehen, so krystallisiert das *Allylradikal* in bis zu 2 mm großen, dunkelgrünen Täfelchen an den Wandungen des Kolbens aus. Man kratzt die ziemlich fest sitzenden Krystalle zunächst mittels eines durch *c* (Fig. 1) eingeführten gebogenen Drahtes los und führt dann das Reaktionsgemisch in die Chlorammoniumlösung über. Versetzt man die ätherische Schicht nach dem Auswaschen langsam mit dem gleichen Volum Alkohol und läßt noch $^1/_2$—1 Stunde unter Stickstoff in Eiswasser stehen, so vermehrt sich die Menge des ausgeschiedenen Radikals ganz beträchtlich. Aus 5 g *Perchlorat* und der Magnesiumverbindung von 7,5 g *Brombenzol* kann man so leicht reichlich 2 g des Radikals darstellen.

[1]) Vgl. B. **39**, 1028 (1906).

Digitized by Google

Zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung trocknet man das Präparat 2—3 Stunden im Vakuum in einer Stickstoffatmosphäre bei etwa 60°. (Chloroformdampf.) Auch bei der Darstellung dieses Radikals wurde das nebenher entstandene *Diphenyl* direkt in der früher beschriebenen Weise. nachgewiesen. (5 g *Perchlorat*: 0,2 g *Diphenyl* = 60 Proz. der auf gewonnenes Radikal berechneten Theorie).

0,1364 g Subst.: 0,4315 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,2250 g und 0,3667 g Subst. gaben in 10,74 g gefrierendem Benzol ($K = 5100$) $\Delta = 0{,}260°$ und 0,419°

$C_{29}H_{25}O_3$	Ber. C 85,89	H 6,22	M 405	
	„ 86,30	„ 6,27	„ 411, 416.	

Auch von diesem Radikal ist die *Kaliumverbindung* aus dem *freien Radikal* und aus dem *Perchlorat* nach der oben erwähnten Methode zugänglich. Die äußerst energisch verlaufende Umsetzung des *Perchlorats* mit flüssigem *Kalium-Natrium* gewährt wieder einen farbenprächtigen Anblick. Die Farbe schlägt hierbei von metallisch grün über braun nach intensiv zinnoberrot um. Die Kaliumverbindung ist sehr schwer löslich in Äther. Sie wurde mit *Bromäthyl* behandelt, wobei sie sich sofort völlig entfärbte. Die Aufarbeitung lieferte zunächst ein Harz, das auch nach dem Animpfen mit etwas *1-Äthyl-1,1-di-p-anisyl-3,3-diphenylpropen* (XVII, $R = C_2H_5$) nicht krystallin werden wollte. Erst als die Außentemperatur im Sommersemester wesentlich gestiegen war — der Versuch war im Winterhalbjahr angestellt worden — begann die Krystallisation plötzlich und schritt dann schnell vorwärts.[1]) Aus Alkohol kam der Körper in farblosen Nadeln heraus und erwies sich durch seinen Schmelzp. 104—105° und durch Mischprobe als identisch mit dem weiter oben auf andere Weise hergestellten *1-Äthyl-1,1-di-p-anisyl-3,3-diphenyl-propen* (XVII, $R = C_2H_5$).

1,1-[o,p,p'-Trimetho x-diphenyl]-3,3-diphenyl-allylalkohol (XVII, R = OH). (B.)

Man trägt 9 g feinpulverisiertes, in absolutem Äther aufgeschlemmtes *o,p,p'-Trimethoxy-benzophenon*[2]) in die Grignardsche Lösung aus 13 g *β,β-Diphenyl-vinylbromid* ein, kocht 15 Minuten lang und zersetzt mit eiskalter Salmiaklösung. Es scheidet sich dann das Reaktionsprodukt zum größten Teil fest ab. Ein Rest läßt sich aus dem Äther gewinnen. Die Ausbeute beträgt 9—10 g = 60—70 Proz. der Theorie. Aus Alkohol krystallisiert das Carbinol in farblosen Blättchen vom Zersetzungspunkt 130—131°. Konzentrierte Säuren lösen mit intensiv violett-roter Farbe.

[1]) Vorländer hat vor einiger Zeit an ähnlich gebauten Körpern die gleiche Erscheinung beobachtet [B. **56**, 1139 (1923)].

[2]) B. **55**, 2273 (1922).

Digitized by Google

0,1419 g Subst.: 0,4145 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

$C_{30}H_{28}O_4$	Ber. C 79,61	H 6,24
	Gef. „ 79,69	„ 6,23.

1,1-[o,p,p'-Trimethoxy-diphenyl]-3,3-diphenyl-allen (XXI). (B.)

Man erhitzt den eben beschriebenen Alkohol im Ölbad auf 140—150°, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Nach dem Abkühlen verreibt man den zunächst öligen Rückstand mit Petroläther, bis er fest wird, und krystallisiert schließlich aus Alkohol um. Man bekommt farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135°, die sich gleichfalls mit violett-roter Farbe in Schwefelsäure lösen.

0,1137 g Subst.: 0,3467 g CO_2, 0,0617 g H_2O.

$C_{30}H_{26}O_3$	Ber. C 82,91	H 6,03
	Gef. „ 83,19	„ 6,07.

1,1-[o,p,p'-Trimethoxy-diphenyl]-3,3-diphenyl-allyl-perchlorat (XVIII, R = ClO_4). (B.)

wird zweckmäßig durch Ausfällen der ätherischen Lösung des eben beschriebenen Allens mit Überchlorsäure-Essigsäureanhydrid dargestellt, da der Allylalkohol in Äther zu schwer löslich ist. Das anfangs violett und ölig ausfallende Perchlorat wird nach einigem Stehen und Kratzen rot und krystallin. Beim vorsichtigen Weiterfällen unter starkem Rühren kommt dann direkt das krystalline Produkt, das hübsche rote Nädelchen vom Zersetzungspunkt 114° bildet. Die Farbe seiner Lösungen in Aceton oder Chloroform ist rotviolett.

0,1414 g Subst.: 2,04 ccm $Ba(OH)_2$ (F = 1,311).

$C_{30}H_{27}O_8$	Ber. ClO_4 18,60	Gef. 18,82.

Die Darstellung des *1,1-[o,p,p'-Trimethoxy-diphenyl]-3,3-diphenyl-allyls* (XXXI) (B.) ist bis ins Einzelne der des nur zweifach methoxylsubstituierten Radikals analog. Man bekommt dunkel braungrüne Kryställchen, die wieder bei 60—65° im Vakuum unter Stickstoff getrocknet werden.

0,1184 g Subst.: 0,3589 g CO_2, 0,0682 g H_2O. — 0,2418 g Subst. gaben in 10,50 g gefrierendem Benzol (= 5100) $K = \Delta$ 0,266°.

$C_{30}H_{27}O_3$	Ber. C 82,72	H 6,25	M 435
	Gef. „ 82,70	„ 6,45	„ 441.

Digitized by Google

3. Tetraphenyl-allylderivate

Den *1,1,3,3-Tetraphenyl-allylalkohol* (XXIII, R = OH) stellte man meist aus *Benzophenon* (6 g) und der Magnesiumverbindung des *β,β-Diphenyl-vinylbromids* (13 g) analog dem dreifach methoxylsubstituierten Analogen her. Die Ausbeute betrug 9 g = 75 Proz. der Theorie. Diese Darstellungsmethode verdient vor der umständlicheren von Vorländer und Siebert[1]) den Vorzug, wenn man wie hier in der vorliegenden Untersuchung, das *Diphenyl-vinylbromid* auch noch zu anderen Zwecken braucht.

Die genannten Forscher führten ihren Alkohol durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *Tetraphenyl-allen* (XXIV) über. Der gleiche Zweck wird erreicht, wenn man das Carbinol im Ölbad auf 140 bis 150° erhitzt, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze krystallin und stellt schon ziemlich reines *Tetraphenyl-allen* dar, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton leicht auf den Schmelzp. 164° gebracht werden kann.

1, 1, 3, 3-Tetraphenyl-allyl-äthyläther (XXIII, R = OC_2H_5). (Tm.)

Man löst *Tetraphenyl-allylalkohol* in der eben nötigen Menge siedenden absoluten Äthylalkohols auf und versetzt mit soviel konz. Schwefelsäure, die man vorher mit Alkohol verdünnt, daß die Lösung 0,5—1 Proz. der Säure enthält, und läßt abkühlen. Nimmt man sofort nach der Säurezugabe eine Probe und fällt mit Wasser aus, so erweist sich das bald erstarrende ausgeschiedene Öl als leicht löslich in Petroläther, während das Carbinol in diesem Mittel sehr schwer löslich ist. Die Verätherung findet also mit großer Geschwindigkeit statt. Die alkoholische Lösung scheidet nach mehrstündigem Stehen fast den gesamten Äther als farblose Krystallmasse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol noch etwas unscharf bei 106 bis 107° schmilzt.

0,1565 g Subst.: 0,5119 g CO_2, 0,0951 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O$	Ber.	C 89,19	H 6,71
	Gef.	„ 89,24	„ 6,80.

Versuche zur Darstellung des normalen 1,1,3,3-Tetraphenyl-allylchlorids (XXIII, R = Cl). (Tm.)

1. Löst man *1,1,3,3-Tetraphenyl-allylalkohol* unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig säurefreiem Acetylchlorid auf und kühlt dann in Kältemischung, so fällt der Alkohol wieder unverändert aus. Versucht man, die Reaktion durch längeres Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetyl-

[1]) B. **39**, 1034 (1906).

Digitized by Google

chlorids zu erzwingen, so bekommt man sofort das Umlagerungsprodukt des *Tetraphenyl-allens*, das *1,1,3-Triphenyl-inden* vom Schmelzp. 135°.

2. Die Lösung des *Tetraphenyl-allens* (XXIV) in Chloroform absorbiert bei −20° reichliche Mengen gasförmiger Salzsäure unter Bildung des tief braunvioletten *sauren Chlorids* (XXIII, R = Cl . HCl), das im Chloroform gelöst bleibt. Sowie die Farbe sich nicht mehr vertieft, die Bildung des Chlorids also vollendet ist, saugt man zunächst bei −20° im Vakuum die überschüssige Salzsäure und einen kleinen Teil des Lösungsmittels, darauf unter allmählichem Erwärmen bis auf +20° die chemisch gebundene Chlorwasserstoffsäure und den Rest des Lösungsmittels ab. Die zurückbleibende, harzige, nur noch ganz schwach rötlich gefärbte Substanz erstarrt beim Verreiben mit Petroläther und stellt dann fast reines *Tetraphenyl-allen* dar, das höchstens 1—2° tiefer schmilzt als erfordert, und das in fast theoretischer Ausbeute zurückgewonnen wird. Ein Anzeichen, aus dem man auf die Bildung des normalen Chlorids schließen könnte, läßt sich nicht beobachten. Zum Gelingen dieses Versuchs ist es unbedingt notwendig, daß man sehr schnell arbeitet, z. B. auch namentlich zu Beginn einen sehr kräftigen Salzsäurestrom einleitet, sodaß die ganze Versuchsdauer nur 15—20 Minuten beträgt. Andernfalls lagert sich das gefärbte Chlorid wieder in *1,1,3-Triphenyl-inden* um.

1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl-perchlorat (XXIII, R = ClO_4). (B.)

Man löst 5 g *Tetraphenyl-allyl-alkohol* oder *Tetraphenyl-allen* in 100 ccm absolutem Äther, kühlt mit Eiswasser und tropft vorsichtig Überchlorsäure-Essigsäureanhydrid (1:5) zu. Das Perchlorat scheidet sich namentlich beim Kratzen sofort als krystallinischer, schokoladenbrauner Niederschlag ab, der sehr schnell zu Boden sinkt, sodaß man das Ende der Ausfällung sehr gut beobachten kann. Man saugt sofort ab, wäscht 2 bis 3mal mit etwas absolutem Äther nach, breitet das braune Pulver zunächst auf einem Tonteller aus, wo es schnell trocknet und stellt es dann 5 Minuten lang in einen evakuierten Schwefelsäureexsiccator. Ein längeres Verweilen im Vakuum ist unbedingt zu vermeiden, da die Zersetzung des Salzes im luftverdünnten Raum besonders schnell vor sich geht. Man kann darin schon nach 20 Minuten den Beginn der Zersetzung an einer Farbänderung erkennen, während das Salz bei Atmosphärendruck und einer Außentemperatur von 15—20° immerhin 2—3 Stunden unverändert haltbar ist. Beim Stehen über Nacht wird es aber stets in ein farbloses Pulver umgewandelt, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol glatt das Vorländersche *1,1,3-Triphenyl-inden* vom Schmelzp. 135° liefert. Der Zersetzungspunkt der frisch bereiteten Substanz liegt bei 63—64°.

Digitized by Google

Schüttelt man das Perchlorat mit Natronlauge und Äther, bis es völlig verschwunden ist, so bleibt nach dem Verdampfen des Äthers reiner *1,1,3,3-Tetraphenyl-allylalkohol* vom Schmelzpunkt 139° zurück.

0,3426 g Subst.: 5,86 ccm $Ba(OH)_2$ (F = 1,311).
$C_{27}H_{21}ClO_4$ Ber. ClO_4 22,36 Gef. 22,32.

1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl (XXXI). (B.)

Wegen der Empfindlichkeit des *Tetraphenyl-allyl-perchlorats* gegen Wärme muß man während der Einwirkung desselben auf die Grignardsche Lösung sehr gut kühlen. Führt man die Synthese in der früher bei den andern Radikalen beschriebenen Weise durch, so erhält man fast gar kein Radikal. Um ein Klumpigwerden und Zusammenbacken des Perchlorats bei der Umsetzung zu vermeiden, muß die Lösung des Magnesiumbromphenyls mittels eines durch *c* (Fig. 1) eingeführten Rührers mit beweglichen Flügeln kräftig turbiniert werden. Ein Rückflußkühler ist überflüssig, da man *A* während der Reaktion mit Eis kühlt. Der Ansatz *b* wird verschlossen. Man trägt das Perchlorat (5 g) allmählich in die aus 10 g Brombenzol und 2 g Magnesium in 30 ccm Äther hergestellte Grignardsche Lösung ein und rührt zum Schluß noch 10 Minuten lang weiter. Dann ist das braune Perchlorat völlig in einen grasgrünen Niederschlag umgewandelt. Vor der Reinigung mit Chlorammoniumlösung muß zunächst der Hauptteil des überschüssigen Magnesiumbromphenyls entfernt werden. Unterläßt man dies, so wird das Radikal durch das bei der Zersetzung gebildete Benzol zum größten Teil wieder in Lösung gebracht und ist dann kaum mehr zum Krystallisieren zu bringen. Man führt daher das Reaktionsgemisch in den völlig trocknen Scheidetrichter (Fig. 2) über, läßt das Radikal etwas absitzen und saugt dann den größten Teil der Magnesiumverbindung mittelst eines durch *f* eingeführten, unten trichterförmig erweiterten und mit dichtem Seidenläppchen überspannten Glasrohr ab. Dann erst gibt man Chlorammoniumlösung und 20—30 ccm Petroläther zu und kann jetzt das Radikal waschen, absaugen und trocknen, wie ich das weiter oben eingehend beschrieben habe.

Zur Analyse und Molgewichtsbestimmung trocknet man das grasgrüne, krystalline Pulver wieder im Vakuum unter Stickstoff bei etwa 60°.

Digitized by Google

0,1519 g Subst.: 0,5208 g CO_2, 0,0877 g H_2O. — 0,2371 g und 0,1813 g Subst. gaben in 9,656 g gefrierendem Benzol ($K = 5100$) $\Delta = 0{,}319°$ und $0{,}262°$.

$C_{37}H_{21}$ bzw. $C_{54}H_{42}$ Ber. C 93,91 H 6,09 M 345 bzw. 690
Gef. „ 93,51 „ 6.46 „ 393, 366 im Mittel 380.

Hieraus berechnet sich der Dissoziationsgrad zu etwa 80 Proz.

Suspendiert man das Radikal in Äther und leitet Luft ein, so scheidet sich sofort das farblose

1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl-peroxyd (XXXIV). (B.)

ab, dessen Menge sich nach dem Eindunsten noch etwas vermehrt. Man verreibt mit Petroläther und saugt ab. Die Substanz darf nicht lange an der Luft liegen, vor allem nicht in Berührung mit Lösungsmitteln, da sie sich sonst rasch weiter oxydiert. Es wurde daher von einer weiteren Reinigung abgesehen und das Rohprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 146° lag, sofort analysiert. Das Peroxyd gibt mit konz. Schwefelsäure die bekannte Färbung der *Tetraphenyl-allylsalze.*

0,1308 g Subst.: 0,4284 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{54}H_{42}O_2$ Ber. C 89,65 H 5,82
Gef. „ 89,32 „ 6,13.

Das *Tetraphenyl-allyl-kalium* (Tm.) ist wieder nach allen 4 Methoden zugänglich, die ich oben beim *9-[β,β-Diphenylvinyl]-xanthyl-kalium* beschrieben habe. Es ist tiefrot und in Äther schwer löslich. Es wurde meist durch seinen Übergang in *1,1,3,3-Tetraphenyl-propen* (XXIII, R = H) vom Schmelzp. 128 bis 129° identifiziert.

Zu der Bereitung der Kaliumverbindung aus dem sehr zersetzlichen *Tetraphenyl-allyl-perchlorat* sei bemerkt, daß hier ein besonders hübsches Beispiel für die Überlegenheit des flüssigen Kalium-Natriums gegenüber den festen Alkalimetallen vorliegt.

Nimmt man nämlich zur Umsetzung Kalium oder Natrium allein, so ist das Perchlorat schon von selbst zerfallen, ehe die Reaktion begonnen hat, d. h. der Versuch läßt sich so nicht durchführen. Dagegen reagiert die Legierung augenblicklich und führt das *Tetraphenyl-allylperchlorat* ebenso wie die andern, beständigen Perchlorate in kürzester Frist in die Kaliumverbindung über.

Zur Ausführung dieser Untersuchung wurden mir Mittel aus der van't Hoff-Stiftung zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Königlich Holländischen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam hierfür auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen VIII;

von *Max Bergmann.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 23. Juli 1923.)

Das Vorkommen der 2-Desoxyzucker oder Desosen in der Natur und der Nachweis ihres nahen genetischen Zusammenhanges mit den Glucalen[1]) hat zu der Vermutung geführt, Glucale und Desosen könnten als äußerst reaktionskräftige Stoffe im biologischen Geschehen eine maßgebende Rolle bei der Umwandlung der Zucker spielen. So erwuchs der Wunsch, die Verwandlungsprodukte der Glucale und Desosen näher kennen zu lernen. Über Versuche in dieser Richtung, die den Prototyp der ganzen Klasse, das *Glucal*, ferner auch *Rhamnal*, *Lactal* und *Maltal* zum Gegenstand haben und im weiteren Ausbau begriffen sind, und die mit Frl. Dr. Maria Kobel und den Herren Dr. Herbert Schotte, cand. chem. Erich Rennert und cand. chem. Stephan Ludewig ausgeführt wurden, sei hier erstmals im Zusammenhang berichtet.

Was zunächst die Abspaltung der Acetyle aus Triacetylglucal betrifft, so war sie nur bei dem milden Ammoniakverfahren auf solche Weise gelungen, daß der empfindliche Glucalkomplex unversehrt blieb. Baryt in wäßriger Lösung war hier schon nicht mehr als Verseifungsmittel zu gebrauchen. Er erzeugt zu viele Zersetzungsprodukte aus dem Glucal, darunter Glucodesose. Die Hauptmenge der Abwandlungsprodukte blieb aber vorerst ungeklärt. Das Glucal, mit seiner großen Empfindlichkeit und seinen wenig bequemen physikalischen Eigenschaften ist hier kein angenehmes Untersuchungsobjekt. Aber wir können jetzt einiges Material an den besser krystallisierenden Abkömmlingen des Milchzuckers, dem Lactal, beibringen. Von hier werden Rückschlüsse auf das Glucal bei entsprechender Vorsicht erlaubt sein; denn Lactal ist nichts anderes als ein Galactosido-glucal.

[1]) M. Bergmann, H. Schotte u. W. Leschinsky, B. 55, 163 (1922).

Digitized by Google

Durch Spaltung von Hexacetyl-lactal mit methylalkoholischem *Ammoniak* haben wir ein gut krystallisiertes reines Lactal erhalten, das frei von Krystallwasser ist, bei 192° schmilzt, in wäßriger Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von + 27,7° zeigt und bei der Reacetylierung nach der Pyridinmethode das ursprüngliche Hexacetyl-lactal zurückliefert. Unser Lactal gleicht also in seiner Struktur diesem Hexacetat.

Es ist aber verschieden von dem Lactalpräparat, das E. Fischer und G. O. Curme jun. durch *Baryt*verseifung des Hexacetats gewonnen haben. Sie geben 1 Mol Krystallwasser an und für die wasserfreie Substanz einen Schmelzpunkt von 165—170° und eine spezifische Drehung von + 28,5°. Unser Präparat zeigt alle Eigentümlichkeiten der Glucalfamilie, nur bleibt, wie bei Fischers Lactal, die Fichtenspanreaktion aus.[1]) Bei der Oxydation mit Benzopersäure liefern beide Lactale eine Glucosidomannose, die weiter unten genauer besprochen werden soll, nur ist bei Fischers Lactal die Ausbeute daran geringer. Im Hinblick auf die chemische Ähnlichkeit und die physikalische Verschiedenheit liegt es nahe, an eine Isomerie beider Präparate zu denken. Wir verzichten aber vorerst darauf, die verschiedenen hier gegebenen theoretischen Grundlagen für das Auftreten von Isomeren zu besprechen, solange die Möglichkeit besteht, daß Fischers Lactal nur ein durch Beimengungen verfälschtes einfaches Lactal ist. Wir bezeichnen darum vorerst unser Ammoniaklactal als „Lactal" schlechthin und unterscheiden Fischers Präparat davon als „Barytlactal". Über das Verhalten beider Stoffe beim Acetylieren sind die unten folgenden Versuchsbeschreibungen einzusehen.

Eine eigentümliche Umwandlung erleidet unser Lactal durch Kochen mit Wasser. Das Produkt schmilzt noch um weitere 6° höher als Lactal. Auch das spezifische Drehungsvermögen ist eine Kleinigkeit höher. Im übrigen haben wir keine bemerkenswerte Verschiedenheit beider Stoffe festgestellt.

Daß bei der Wasserkochung des *Triacetyl*-glucal ein Acetyl-

---

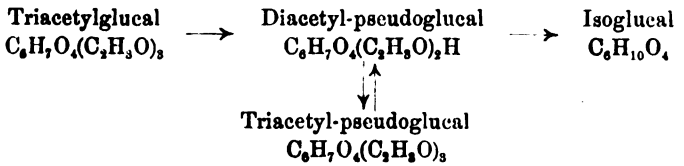
[1]) Ebenso verhält sich Cellobial (E. Fischer u. K. v. Fodor, B. 47, 2061 [1914]). Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß bei der Bildung des grünen Stoffes jenes Kohlenstoffatom des Traubenzuckerrestes in Mitleidenschaft gezogen wird, das in Lactose und Cellobiose die Disaccharidbindung vermittelt.

Digitized by Google

rest abgespalten wird, hat schon E. Fischer beobachtet. Wir konnten jetzt feststellen, daß das Produkt der Verkochung leicht wieder ein drittes Acetyl aufnimmt. Aber dieses Triacetat ist ganz verschieden vom ursprünglichen Triacetyl-glucal. Es krystallisiert nicht, destilliert aber in hohem Vakuum. Es verhält sich bei der Barytverseifung, Bromtitration usw. ganz verschieden vom Triacetyl-glucal. Nur in der leichten Abspaltbarkeit eines Acetyls gleicht es ihm noch: bei erneuter Wasserkochung liefert es — diesmal ohne strukturelle Umwandlung — das Diacetat zurück. Wir nennen das Produkt, das aus Triacetylglucal durch Verkochen mit Wasser entsteht, *Diacetyl-pseudoglucal* und das Produkt seiner Acetylierung *Triacetyl-pseudoglucal.*

Bei der Entfernung der Essigsäurereste aus Diacetyl-pseudoglucal mittels Barytwasser erfolgt nochmals eine strukturelle Verwandlung. Man erhält ein Produkt $C_6H_{10}O_4$, das mit Glucal gleich zusammengesetzt ist, aber zweifellos eine Carbonylgruppe enthält; denn es gibt sehr leicht ein Benzylphenylhydrazon. Im übrigen gleicht es durch Säureempfindlichkeit und Fichtenholzreaktion dem Glucal. Eine Doppelbindung läßt sich nicht sicher nachweisen. Brom wird nur ziemlich langsam verbraucht. Wir nennen dies Produkt, dessen Struktur noch nicht eindeutig festgestellt ist, vorerst Isoglucal. Die Folge Glucal—Pseudoglucal-acetate—Isoglucal bietet ein anschauliches Beispiel für die leichte Wandelbarkeit des Glucaltypus.

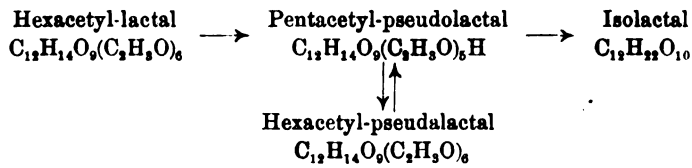
Man hat also folgende Zusammenhänge:



Wir haben dieselbe Reaktionsfolge am Lactal, zum Teil auch am Maltal untersucht. Hexacetyl-lactal gibt mit heißem Wasser das gut krystallisierte *Pentacetylpseudolactal,* dessen Acetylierungsprodukt (Hexacetyl-*pseudolactal*) ganz verschieden vom Hexacetyl*lactal* ist. Dieses gibt beim Verkochen mit Wasser das Pseudopentacetat zurück. Die Barytverseifung führt zu einem schwer krystallisierenden Stoff $C_{12}H_{22}O_{10}$, den

Digitized by Google

wir *Isolactal* nennen, bis seine weitere Untersuchung eine rationellere Nomenklatur zuläßt.



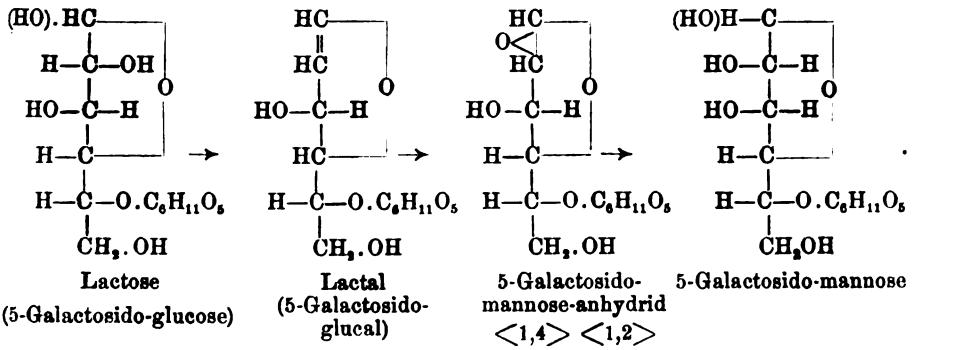
Etwas anders als Glucal und Lactal verhält sich das Maltal, dessen Hexacetat aus Acetobrommaltose entsteht. Bei der Wasserkochung liefert es nämlich ein Pentacetat $C_{12}H_{16}O_{10}(C_2H_3O)_5H$, das ebenso wie das zugehörige Hexacetat $C_{12}H_{16}O_{10}(C_2H_3O)_6$ ein Molekül Wasser mehr enthält als die entsprechenden Pseudo-lactal- und Pseudo-cellobialderivate. Es handelt sich um Konstitutionswasser.

Die Aufklärung dieser ganzen Umlagerungserscheinungen dürfte uns noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Insbesondere sind die Versuche am Maltal, die mit Frl. Dr. Maria Kobel schon vor $1^1/_2$ Jahren begonnen waren, durch äußere Verhältnisse völlig unterbrochen worden. Wir hatten sie ursprünglich unternommen in der Hoffnung, ihr Ergebnis auf die Spaltungsprodukte der Stärke und der Amylosen anwenden zu können. Wir wissen nicht, wie rasch wir sie wieder aufnehmen können. Da uns in jüngster Zeit Herr Prof. H. Fischer in München mitgeteilt hat, daß er von den gleichen Gesichtspunkten ausgehend die Bearbeitung des Maltals in Angriff genommen hat, teilen wir die bisherigen bescheidenen Ergebnisse schon jetzt mit.

Genau so wie wir Cellobial früher mit Benzopersäure zu Glucosidomannose oxydiert haben, haben wir jetzt den Milchzucker über Lactal in die 5-Galactosido-mannose verwandelt. Das neue Disaccharid besitzt im wesentlichen noch die Struktur des Milchzuckers und liefert dasselbe Osazon wie dieser. Von Emulsin wird es gespalten. Es dreht in Wasser nach rechts. Das spezifische Drehungsvermögen ist anfangs gegen $+23^\circ$, steigt aber bis $+30^\circ$ an.

Bei der Bildung der Galactosido-mannose kann man ein Zuckeranhydrid als Zwischenprodukt annehmen, genau wie bei den früher beschriebenen Oxydationen von Glucal, Rhamnal und Cellobial.

Digitized by Google



Lactose (5-Galactosido-glucose) | Lactal (5-Galactosido-glucal) | 5-Galactosido-mannose-anhydrid <1,4> <1,2> | 5-Galactosido-mannose

Auch freies Maltal läßt sich auf die gleiche Weise oxydieren. Die genauere Untersuchung des entstandenen Disaccharids steht aber noch aus. Wir werden sie baldmöglichst nachholen.

Wir haben früher die Vermutung ausgesprochen, daß die von Kiliani als Spaltprodukt des Digitoxins erhaltene Digitoxose verwandt mit der Rhamno-desose (2-Desoxy-rhamnose) sei.[1]) Es war nur noch festzustellen, wie weit diese Verwandtschaft geht und ob vielleicht mit einer Identität beider Stoffe zu rechnen sei. Wir haben jetzt Rhamnose über Rhamnal in Rhamnodesose verwandelt, deren Krystallisation aber trotz beträchtlicher Reinheit unserer Präparate Schwierigkeiten bereitete. Sichergestellt ist aber, daß *Rhamno-desose nicht mit Digitoxose identisch* ist. Auch die zugehörige Rhamnodesonsäure bzw. ihr Phenylhydrazid entsprechen nicht den Angaben über die entsprechenden Abkömmlinge der Digitoxose. In diesem negativen Ergebnis stimmen wir also überein mit Herrn Kiliani. Herr Kiliani leitet die Konfiguration der Digitoxose aus dem optischen Verhalten der Lactone und Phenylhydrazide von Digitoxonsäure und Digitoxose-carbonsäure ab. Bei unserem Befund handelt es sich um ein unmittelbares Ergebnis des Experiments, das unabhängig von irgendwelchen Theorien ist.

Zur Nomenklatur der Disaccharide und ihrer Derivate.

Wir haben früher in Rücksicht auf die rasch wachsende Zahl struktur-bekannter Disaccharide Vorschläge für ihre

[1]) M. Bergmann, H. Schotte und W. Leschinsky, B. 55, 163 Anm. (1922).

Digitized by Google

rationelle Nomenklatur gemacht. Sie kamen auch in den vorhergehenden Ausführungen zur Anwendung für das Oxydationsprodukt aus Galactosidolactal, die Galactosidomannose, und das zugehörige Anhydrid. Unser Nomenklaturprinzip läßt sich für die Bedürfnisse der nächsten Zukunft auf folgende Weise ausgestalten:

In einem reduzierenden Disaccharid erhält der Zucker, dessen reduzierende Gruppe noch intakt ist, die Endung „ose". der andere wird als ein glucosidischer Substituent im Namen vornehin gestellt, zunächst ganz so, wie schon Emil Fischer in diesem Fall verfahren ist. Weiter bezeichnen wir die glucosidischen Substituenten im reduzierenden Zucker durch eine vornehin gesetzte Ziffer. Wir sprachen also oben von einer 5-Galactosido-mannose genau so, wie wir von einer 5-Methylo-mannose oder einem 5-Chlorhexan sprechen. Die von Pringsheim[1]) empfohlene Bezeichnung Glucosido-5-mannose bietet keinen Vorteil und hat noch den Nachteil, unsern sonstigen Nomenklaturgepflogenheiten zuwiderzulaufen und das Gedächtnis zu belasten.

Sind zwei Zucker so zusammengefügt, daß beiderseits die reduzierende Gruppe glucosidisch in Anspruch genommen ist, wie bei Trehalose, so sprechen wir ganz wie Pringsheim von einem Glucosido-glucosid. Beim Rohrzucker kann man von einem Glucosido-fructosid oder einem Fructosido-glucosid sprechen. Das ist im einzelnen Fall Frage des Geschmacks oder der Zweckmäßigkeit. Diese Willkür hört auf, wenn mehr als zwei Zucker vereinigt sind zu einem nichtreduzierenden Polysaccharid. Bei Raffinose z. B. ist die Galactose mit ihrer aldehydischen Gruppe glucosidisch in den Glucoserest eingefügt. Dies polare Verhältnis läßt sich bequem nur in der Bezeichnung als Galactosido-[glucosido-fructosid] ausdrücken.

Stoffe, die aus Monosacchariden, Disacchariden usw. durch Wasserabspaltung entstanden sind, heißen nur dann „Anhydrozucker" bzw. „Anhydromonosen", „Anhydrobiosen" usw., wenn die aldehydische Gruppe bzw. ihre Halbacetalform von der Wasserabspaltung nicht betroffen ist, wie z. B. bei Fischers Anhydroglucose. Im andern Fall spricht man von Zucker-

[1]) „Die Polysaccharide", 2. Aufl., S. 16.

Digitized by Google

anhydriden, Monoseanhydriden, Disaccharidanhydriden usw. Das Glucosan Pictets oder das Zwischenprodukt der Glucal-oxydation sind Glucoseanhydride bzw. Monose-anhydride. Man erkennt also an der Endung „ose" bei allen rationellen Bezeichnungen den freien Zucker.[1]) Die Spannweite der Sauerstoffbrücken bei den verschiedenen Zuckerderivaten wird durch zwei Ziffern ausgedrückt, die in gebrochenen Klammern gefaßt, ohne Bindestrich dem Terminus des betreffenden Zuckerteils angehängt werden. Man spricht also von Methylglucosid ⟨1,4⟩ oder von 5-Galactosido⟨1,4⟩-mannoseanhydrid ⟨1,4⟩ ⟨1,2⟩. Reicht eine Brücke bei Di- oder Polysacchariden aus dem einen Zuckerrest in einen andern, so kann dies durch Anwendung verschiedener Ziffernsysteme für die verschiedenen Zuckerreste (etwa einfache und gestrichene Ziffern) angezeigt werden.

Ich glaube, daß eine derartige Nomenklatur allen vorkommenden Strukturfällen gerecht zu werden vermag, ohne allzu unübersichtlich zu werden und ohne in Konflikt mit den auf andern Gebieten üblichen Nomenklaturprinzipien zu kommen. Es scheint mir wesentlich, auch auf Sondergebieten, wie es die Zuckerchemie ist, möglichst wenig neue Regeln einzuführen, welche das Gedächtnis unnötig beanspruchen.

Für das Cellobial, das ganz ähnlich gebaut ist, wie das Lactal, hat neuerdings Pringsheim[2]) den Namen Glucalyl-glucose vorgeschlagen, wobei er mit Glucalyl den Rest des Glucals bezeichnet. Das Lactal müßte dementsprechend Glucalyl-galactose heißen. Nach obigen Ausführungen, wird man sich nicht wundern, daß ich solche Namen nicht annehmen mag. Cellobial reduziert nicht und hat keine intakte Zuckergruppe mehr, wie der Name Glucalylglucose vortäuscht. Vielmehr ist der Glucoserest glucosidisch in das Glucal eingeführt. Der rationelle Name des Cellobials muß deshalb Glucosido-glucal lauten, der des Lactals Galactosido-glucal. Von der Einführung der Bezeichnung „Glucalyl" für einen Glucalrest, der in 5 substituiert ist, kann ich mir keinen Vorteil versprechen.

---

[1]) Bei Trivialnamen ist das vielfach anders (z. B. Saccharose, Raffinose, Trehalose). Dieser Nachteil muß vorerst in Kauf genommen werden. Dagegen sollte man vermeiden, neue Namen für nichtreduzierende Zucker zu erfinden, welche dieser Regel widersprechen.

[2]) A. a. O. S. 39.

Digitized by Google

Umwandlungen des Lactals;

von *Max Bergmann, Herbert Schotte* und *Erich Rennert.*

Hexacetyllactal.

Die von E. Fischer und Curme jun. angegebene Reduktion von Acetobromlactose mit Zinkstaub und Essigsäure gibt öfters wegen der schlechten Beschaffenheit des käuflichen Zinkstaubes nur recht geringe Ausbeuten an Hexacetyllactal. Sie läßt sich jedoch leicht durch einen geringen Zusatz von Platinchlorid in Eisessiglösung verbessern, besonders wenn man bei der Aufarbeitung die Essigsäure nicht neutralisiert, sondern nur mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung krystallisiert dann beim Stehen das Hexacetyllactal in nahezu reiner Form und einer Ausbeute von etwa 75 Proz. d. Th. Bei dieser Arbeitsweise sind wir den von Fischer und Curme beschriebenen Krystallisationsschwierigkeiten nicht begegnet.

Dieses Präparat, das in seinen Eigenschaften den Angaben der oben genannten Autoren entspricht, wurde direkt auf Lactal verarbeitet und zwar mit alkoholischem Ammoniak an Stelle der von Fischer und Curme benutzten umständlicheren Barytverseifung. Hierfür wurden 10 g Hexacetat in 100 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigten trockenen Methylalkohol eingetragen, in dem sie sich nach einigem Schütteln auflösten. Nach 24 Stunden wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der acetamidhaltige krystallinische Rückstand mehrfach mit heißem Essigester verrieben. Die Ausbeute an stickstoffreiem, schön krystalliertem, bereits analysenreinem Material betrug 4,5 g oder 77 Proz. d. Th.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 78° und 0,1 mm über Phosphorpentoxyd nicht an Gewicht. — 0,1310 g Subst.: 0,2241 g CO_2 u. 0,0802 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_9$ (308,16)	Ber. C 46,73	H 6,54
	Gef. „ 46,67	„ 6,85.

Bei der üblichen Form der Acetylbestimmung durch 24stündiges Schütteln mit n/5-Barytwasser wurde keinerlei Baryt verbraucht. Unser Lactal war also völlig frei von alkalibestimmbarem Acetyl.

Ein aus Alkohol krystallisiertes Präparat zeigte bei der optischen Untersuchung

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 2{,}75^\circ \times 2{,}7597}{1 \times 0{,}2650 \times 1{,}0339} = + 27{,}70^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Digitized by Google

Nach erneuter je 2maliger Krystallisation aus Alkohol war $[\alpha]_D^{\circ} = +27{,}66^{\circ}$ und 27,67°. Für das Lactal von Fischer und Curme ist $[\alpha]_D = +26{,}77^{\circ}$ bis $+26{,}95^{\circ}$ angegeben.

Unser Präparat enthielt nach obigem, im Gegensatz zu dem von Fischer und Curme durch Barytverseifung erhaltenen Stoff kein Krystallwasser. Ebenso unterschied es sich durch seinen viel höheren Schmelzpunkt; denn es verwandelte sich gegen 192° (korr.) in eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich etwa 20° höher ganz zersetzte, während Fischers Lactal in krystallwasserhaltigem Zustand bei 184—186° schmolz und wasserfrei schon bei 165—170°. Es verdient bemerkt zu werden, daß unser reines Ammoniaklactal bei 2—3 tägiger Behandlung mit überschüssiger Barytlösung bei 37° nicht verändert wird und nach der Wiederabscheidung wieder bei 192° schmilzt. Die nachteilige Wirkung des Baryts bei der Entstehung von Fischers Lactal scheint also an die Abspaltung der Acetyle geknüpft zu sein. Das nimmt uns nicht Wunder, wenn wir bedenken, daß z. B. Triacetylglucal Fehlingsche Lösung stark reduziert, obwohl das reine Glucal[1]) dies nicht tut. Offenbar finden auch in diesem einfachen Versuch bei der Abspaltung der Acetyle durch das zugesetzte Alkali strukturelle Veränderungen statt. Infolgedessen liefert die präparative Barytverseifung von Triacetylglucal ein stark verändertes Glucalpräparat.

Beim Acetylieren gibt unser Lactal wieder das ursprüngliche Hexacetat vom Schmelzp. 114°. Fischer hat sein Lactal nicht reacetyliert. Wir haben aber den Versuch nachgeholt und mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung aus Barytlactal in befriedigender Ausbeute ein Hexacetat erhalten, das etwas niedriger schmolz, nämlich bei 108—109°. Aber die Drehung $[\alpha]_D^{1} = -7{,}44^{\circ}$ (in Acetylentetrachlorid) war nicht sehr verschieden vom Drehungswert des ursprünglichen Hexacetats, das nach Fischer Werte von $-8{,}3$ bis $-12{,}27$ zeigt. Wir vermuten deshalb, daß das Lactal von Fischer und Curme nur eine unreine Form unseres Lactals ist. Beachtenswert ist jedenfalls in diesem Zusammenhang, daß ein nach Fischer und

[1]) M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921]. Hexacetyllactal reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wenn man die Acetyle zuvor mit alkolischem Kali abspaltet.

Digitized by Google

Curme bearbeitetes Lactal bei der Oxydation mit Benzopersäure (vgl. weiter unten) und nachfolgender Hydrolyse sehr viel weniger Mannose liefert als unser Ammoniaklactal.

Merkwürdigerweise ließ sich unser Lactal durch längeres Kochen mit Wasser ohne Veränderung seiner Zusammensetzung noch weiter verändern. Nach 1stündigem Kochen, Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Präparat vom erhöhten Schmelzp. 198° (korr.) erhalten.

Ber.	C 46,74	H 6,54
Gef.	„ 46.68	„ 6,82.

$[\alpha]_D^{17} = +36{,}43^0$ (im Wasser), mithin etwa 10° höher als bei unserem ursprünglichen Lactal. In den meisten anderen Eigenschaften, speziell in der Empfindlichkeit gegen Säuren, der Rotfärbung von fuchsinschwefliger Säure usw. ähneln sich diese Präparate aber sehr. Eine genaue quantitative Vergleichung der Löslichkeiten, der Krystallform haben wir aber vorerst noch nicht ausgeführt.

Pseudo-lactal-pentacetat.

1,1275 g reines Hexacetyl-lactal werden mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht, wobei es anfangs ölig wird, aber nach kurzer Zeit schon in Lösung übergeht. Beim Titrieren mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator in der Eiskälte verbrauchte die Lösung 20,00 ccm, während für eine Acetylgruppe 20,1 ccm berechnet sind.

Beim Abkühlen der wäßrigen Lösung scheidet sich das gebildete Pentacetat anfangs meist ölig aus. Verfügt man aber über Impfkrystalle, so krystallisiert das milchig suspendierte Öl sehr rasch und setzt sich als schweres schneeweißes Pulver ab. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich noch weiteres Material gewinnen, so daß die Gesamtausbeute meist 92 Proz. d. Th. erreicht.

0.1321 g Subst. (im Vakuum exsicc. getr.): 0.2472 g CO_2, 0,0702 g H_2O.

$C_{22}H_{30}O_{14}$ (518,24)	Ber. C. 50,94	H 5,83
	Gef. „ 51,05	„ 5,94.

Als 0,3320 g Subst. mit 100 ccm n/5-Barytlösung geschüttelt wurden, trat ziemlich bald klare Lösung ein. Nach 24 Stunden waren 16,05 ccm der Barytlösung verbraucht, während für 5 Acetyle 16,02 ccm berechnet waren.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+7.15^0 \times 3.5285}{1 \times 0{,}3106 \times 1{,}5661} = +51{,}86^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Digitized by Google

Das Pentacetat schmilzt nach kurzem Sintern bei 123—124° (korr.) und zersetzt sich gegen 190° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Es ist in reinem Wasser noch schwerer löslich als in verdünnter Essigsäure und scheidet sich daraus beim langsamen Abkühlen in flachen Tafeln ab. Aus warmen Alkohol, in dem es sich leicht löst, erhält man dünne, schmale Prismen oder langgestreckte, meist abgeschrägte massive Sechsecke. Ebenso leicht wird es von Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform aufgenommen, schwer von Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Substanz zeichnet sich durch einen äußerst bitteren, widerlichen Geschmack aus, der schon bei sehr geringen Substanzmengen intensiv wahrnehmbar ist.

Das Pentacetat besitzt nicht mehr die Struktur des Lactals und seines Hexacetats; denn beim völligen Acetylieren entsteht ein anderes *Hexacetat*, das sich schon durch seinen tiefliegenden Schmelzpunkt, sein Reduktionsvermögen und die Unempfindlichkeit gegen Brom charakteristisch vom Lactal-hexacetat unterscheidet.

Pseudo-lactal-hexacetat: Aus dem Pentacetat bei der üblichen Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in guter Ausbeute (etwa 90 Proz. d. Th.). Aus warmem Alkohol würfelförmige Gebilde. Weniger verlustreich ist aber die Reinigung aus Eisessig unter Wasserzusatz. Dabei erhält man meist Prismen oder Nadeln, die im Vakuumexsiccator getrocknet kein Lösungsmittel mehr enthalten.

0,1312 g Subst.: 0,2473 g CO_2, 0,0709 g H_2O.

$C_{24}H_{32}O_{15}$ (560,26)	Ber. C 51,41	H 5,75
	Gef. „ 51,42	„ 6,04.

0,7849 g Subst. wurden mit 100 ccm n/5-Barytlösung geschüttelt und nach erfolgter Lösung noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Berechnet für 6 Acetyle 42,00 ccm n/5-Baryt. Verbraucht waren 41,35 ccm.

$$[a]b^{s} = \frac{+\ 4{,}44^{0} \times 3{,}5351}{1 \times 0{,}3114 \times 1{,}5632} = +\ 32{,}24^{0}\ \text{(in Acetylentetrachlorid)}.$$

Schmelzp. 127—128° (korr.) also nur 4° höher als das zugehörige Pentacetat, aber 14° höher als das normale Lactalhexacetat. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. Durch heißes Wasser wird das Hexacetat verändert und verliert wieder eine von seinen Acetylgruppen:

Digitized by Google

Als 1,4877 g Hexacetat mit 40 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht waren, verbrauchten sie bei der Titration mit Phenolphthalein 26,48 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, während sich für ein Acetyl 26,55 ccm berechnen würden.

Aus der Versuchsflüssigkeit krystallisierte, zum Teil erst nach dem weiteren Einengen, eine ausgiebige Menge (0,9 g) Pentacetat vom Schmelzp. 123—124°, und $[\alpha]_D = +51{,}90^0$ (in Acetylentetrachlorid). Auch der Schmelzp. einer Mischprobe ließ keinen Zweifel an der Identität mit dem zuvor beschriebenen Pentacetat des Pseudolactals.

Das Hexacetat schmeckt bitter, wenn auch schwächer als das Pentacetat. Es gibt keine Fichtenspanreaktion, reduziert aber Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Fuchsinschweflige Säure wird bei mehrstündigem Stehen gerötet, obwohl die Verbindung nur wenig von Wasser aufgenommen wird. Brom wird nicht addiert. Jedoch erinnert eine hohe Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, auch gegen verdünnte, noch an eine gewisse Verwandtschaft zum Lactal und zu den Desoxyzuckern.

Um Einblick in die Struktur des Pseudolactals zu bekommen, das den eben beschriebenen beiden Acetaten zugrunde liegt, mag die Überführung in den Polymethyläther, dessen Hydrolyse und die Untersuchung der methylierten Spaltprodukte ein geeigneter Weg sein. Wir haben in dieser Richtung einige Vorversuche gemacht. Hierbei mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die direkte Abspaltung der Acetyle mit Alkali eine Veränderung des Pseudolactalgerüstes bewirken würde.[1]) Um dies zu verhüten, haben wir versucht, das Pseudolactal vor der Alkalibehandlung zu stabilisieren und uns dafür seine Eigenschaft zunutze gemacht, mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff schon in der Kälte mit der allergrößten Leichtigkeit in ein glucosidisches Derivat überzugehen.

Hierfür wurden 5 g Pseudopentacetat mit 50 ccm trockenem Methylalkohol, der 1 Proz. Salzsäure enthielt, übergossen. Fast augenblicklich erfolgte Lösung und dann war auch schon die Reduktionskraft vollständig verschwunden. Die kaum gefärbte Lösung wurde nun zur Entfernung der Salzsäure so lange mit

[1]) Dieser Vorgang ist weiter unten bei der Gewinnung des Isolactals aus den Pseudolactalacetaten beschrieben.

Digitized by Google

Silbercarbonat auf der Maschine geschüttelt, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Da es aber noch gelöstes Silber enthielt, wurde es mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach kurzem Schütteln mit Tierkohle filtriert und eingeengt. Der verbleibende Sirup war sehr empfindlich, auch gegen schwache Temperaturerhöhung. Nachdem er keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde er direkt mit Alkali verseift, indem die auf 5 Acetyle berechnete Menge Natronlauge zugefügt wurde. Die Reaktion kann hierbei sehr stürmisch werden, und es war deshalb notwendig, für starke Kühlung zu sorgen.

Nun wurde 8 mal unter starkem Rühren jedesmal mit der auf 6 Methylgruppen berechneten Menge Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert. Nachdem der letzte Teil der Methylierungsflüssigkeit zugegeben war, wurde das ganze Reaktionsgemisch noch 1 Stunde stark turbiniert, bis der Überschuß des Dimethylsulfats zerstört war. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit 50 ccm Chloroform in 3 Portionen ausgezogen. Die vereinigten Chloroformauszüge gaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Einengen unter geringem Druck einen gelben Sirup, der bei 0,3 bis 0,4 mm Druck bei einer Badtemperatur von 225° und einer Innentemperatur von 178—180° als schwach gelbes Öl überging. Es war so zähe, daß es erst beim Erwärmen auf 70—80° zu einer noch schwer beweglichen Flüssigkeit wurde. Zur Analyse wurde 3mal bei 0,3—0,4 mm und 178—180° destilliert.

0,1270 g Subst.: 0,2516 g CO_2, 0,0946 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_9$ (378,24)	Ber. C 53,93	H 7,99
	Gef. „ 54,04	„ 8,33.

$$n_D^{50,5} = 1{,}4661.$$

Es dürfte demnach das Pentamethylderivat eines Stoffes $C_{12}H_{20}O_9$ vorliegen, der mit dem Lactal isomer ist. Allerdings können wir noch nicht sagen, ob es die oben als Pseudolactal in Form ihrer Pent- und Hexacetate beschriebene Verbindung ist. Im Verlauf der Acetalisierung mit Methylalkohol, Verseifung mit Alkali und Methylierung kann auch eine Strukturverschiebung stattgefunden haben.

Digitized by Google

Iso-lactal.

Es entsteht aus dem Pseudopentacetat durch Barytverseifung. Jedoch kann man auf dessen Abscheidung auch verzichten und direkt vom Lactal-hexacetat ausgehen, wie es folgender Vorschrift entspricht:

5 g Hexacetyl-lactal wurden mit der 20fachen Menge Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann in der Kälte 12,5 g krystallisierter reiner Baryt zugefügt und das Ganze bis zum Eintritt völliger Lösung des abgeschiedenen Acetyl-Pseudolactals bei Zimmertemperatur 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nachdem die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit noch über Nacht bei etwa 5° aufbewahrt war, wurde der freie Baryt mit Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit mit Tierkohle kurze Zeit auf 60° erhitzt und filtriert. Um den essigsauren Baryt zu entfernen, verjagten wir das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, zogen den Rückstand mehrmals mit viel Alkohol in der Hitze aus und engten die Alkoholauszüge ein. Dabei blieb eine weiße, sehr undeutlich krystallinische Masse, die Fehlingsche Lösung sehr stark reduzierte. Von warmen Alkalien wird sie rasch gelb und braun gefärbt. Starke Mineralsäuren geben rasch eine weinrote Lösung, aber keine Fällung. Fichtenholz wird bei der üblichen Probe schön grün gefärbt. Sie reagiert nicht mit Benzopersäure, scheint also keine aktive Doppelbindung zu enthalten. Der Geschmack des Iso-lactals erinnert an Milchzucker und ist schwach süß. Es löst sich in Alkohol schwer, leichter in Methylalkohol, spielend in Wasser. Gelegentlich erhielten wir die Verbindung nach monatelangem Stehen einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung in sehr kleiner Menge als millimetergroße, feine Nadeln. Da aber die Hauptmenge trotz Impfens nicht in eben solchen Krystallen zu erhalten war, können wir vorerst nicht sagen, ob das *krystallisierte* Präparat noch unverändertes Iso-lactal war.

Wir haben vorerst auf die Analyse unseres amorphen Isolactals verzichten müssen, weil es noch kleine Mengen Baryt enthielt. Dagegen haben wir uns auf indirektem Wege überzeugen können, daß ihm eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_9$ zugrunde lag, die trotz gleicher Zusammensetzung verschieden von Lactal und Pseudolactal war; denn bei der Acetylierung wurde ein *Hexacetat* erhalten, das sich schon durch den um 40—50°

Digitized by Google

höheren Schmelzpunkt als gänzlich verschieden von den Acetaten dieser beiden Stoffe erwies.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Isolactals mußte ein Überschuß des Acetylierungsgemisches angewendet werden. 3 g trockenes Isolactal wurden mit 24 g trockenem Pyridin und 24 g Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur über Nacht geschüttelt. Beim Eingießen der etwas verfärbten Lösung in Eiswasser fiel ein Öl aus, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte, dann abgesaugt und aus der doppelten Menge heißem absolutem Alkohol umgelöst wurde. Dieses noch unreine Präparat (2,2 g) wurde noch mehrmals umgelöst und mit Tierkohle entfärbt. Zur Analyse wurde es bei 78° und 0,3 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1221 g Subst.: 0,2294 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

$C_{24}H_{32}O_{15}$ (560,26)	Ber. C 51,40	H 5,75
	Gef. „ 51,25	„ 5,91

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+ 5{,}07^\circ \times 3{,}2003}{1 \times 0{,}1865 \times 1{,}5733} = + 55{,}30^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Hexacetyl-lactal zeigt $[\alpha]_D^{23} = - 8^\circ$ bis $- 12{,}3^\circ$; Hexacetyl-pseudolactal $[\alpha]_D = + 32{,}2^\circ$, beide in Acetylentetrachloridlösung.

Das Hexacetyl-isolactal sintert bei 163° und schmilzt bei 166—167° zu einer klaren Flüssigkeit, während Fischers Hexacetat bei 113—114° schmilzt und Pseudohexacetat bei 127—128°. Das Isoacetat löst sich spielend in Essigäther und Chloroform, schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Äther. Es krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in feinen rhombischen Prismen oder zu mannigfachen Formen zusammengewachsenen Plättchen. Es schmeckt fade, ohne bitteren Nachgeschmack. Das Acetat gibt kräftige Fichtenspanreaktion, Brom wird sehr träge addiert. In kochendem Wasser schmilzt es erst, löst sich jedoch dann nach kurzer Zeit. Hier wird wie bei den Acetaten von Lactal und Pseudolactal *eine* Acetylgruppe abgespalten:

0,7325 g Acetat wurden mit 40 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die eisgekühlte Lösung wurde dann mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Es wurden 12,98 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verbraucht, während sich für 1 Mol Essigsäure 13,07 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge berechnen würden.

Isolactal läßt sich durch salzsauren Methylalkohol leicht

Digitized by Google

acetalisieren. Dann kann man in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat methylieren. Das Produkt war ein Sirup, der nach wochenlangem Stehen völlig krystallisierte. Von Brom wird Isolactal in wäßriger Lösung rasch oxydiert. Das Oxydationsprodukt beginnt erst nach Wochen zu krystallisieren. Farblose Nadeln. Wegen ihrer unbequemen Eigenschaften haben wir ihre genauere Untersuchung noch aufschieben müssen.

Verwandlung des Lactals in 5-Galactosido-mannose.

Die Lösung von 2 g Lactal in 20 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 2,5 g Benzopersäure in 5 ccm Essigester geschüttelt. Die Reaktion setzte nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung ein und wurde zunächst durch gelinde Kühlung gemäßigt. Als späterhin bei dauerndem Schütteln keine erhebliche Abnahme des Persäuregehaltes mehr eintrat, wurde die Essigesterschicht abgehoben und der wäßrige Anteil zur Entfernung der Benzoesäure noch zweimal mit Essigester extrahiert. Beim Verdampfen des Wassers unter vermindertem Druck, blieb ein neutral reagierender, stark reduzierender Sirup zurück. Manchmal gelang es, aus einer Mischung von Wasser, Alkohol und Äther millimetergroße Krystalle zu erhalten. Sicherer erhält man Krystalle, aber dann mikroskopische Nadeln, wenn man den noch wasserhaltigen Sirup mit nicht zuviel Methylalkohol aufnimmt.

Nach wenigen Minuten erstarrt dann die konzentrierte Lösung zu einem schneeweißen Krystallbrei:

0,1273 g lufttrockene Subst.: 0,1964 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (342,18)	Ber. C 42,08	H 6,48
	Gef. „ 42,09	„ 6,55.

Bei der optischen Untersuchung in Wasser war 5 Minuten nach der Auflösung

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+ 2{,}90^\circ \times 2{,}2606}{1 \times 0{,}2715 \times 1{,}0479} = + 23{,}04^\circ.$$

Die Rechtsdrehung nahm aber ziemlich rasch zu und war nach etwa 80 Minuten bei dem Endwert von $[\alpha]_D^{23} = + 30{,}0^\circ$ angelangt. Im Gegensatz dazu nimmt der Drehungswert bei der Mutarotation des Milchzuckers ab. In gewisser Hinsicht ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Cellobiose. Sie zeigt ansteigende Mutarotation, aber bei Ersatz des freien Glucoseteils durch Mannose abfallende Mutarotation. Falls es sich in allen 4 Beispielen um Formen handelt, die stereochemisch bei Cellobiose und Lactose einer-

Digitized by Google

seits, bei Glucosidomannose und Galactosidomannose andererseits zusammengehören, ist diese Regelmäßigkeit beachtenswert.

Das Disaccharid schmilzt nach geringem Sintern bei 196 bis 197° (korr.). Es löst sich spielend in Wasser, sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol und kaum in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sein Geschmack ist mehlig, ganz wenig süß. Fehlingsche Lösung wird fast augenblicklich reduziert. Beim Erwärmen wird aus ammoniakalischer Silberlösung ein Spiegel erhalten. Fuchsinschweflige Säure wird nach einigem Stehen allmählich schwach rot gefärbt. Mit Phenylhydrazin gibt die Galactosido-mannose in essigsaurer Lösung in der Hitze das Lactosazon vom Schmelzp. 200°. Bei der Hydrolyse mit n-Salzsäure bei 100° tritt im Laufe von 1—2 Stunden völlige Spaltung ein. Die gebildete Mannose kann dann als Phenylhydrazon vom Schmelzp. 199—200° erhalten werden (0,3 g aus 0,5 g Disaccharid). Der Galactosegehalt wurde durch Oxydation mit 5n-Salpetersäure nach Fischer nachgewiesen. Aus 0,5 g Disaccharid wurden 0,15 g Schleimsäure vom Schmelzp. 200° erhalten.

Durch Emulsin wird das Disaccharid ähnlich dem Milchzucker langsam zerlegt: 0,3411 g Glucosid in 5 ccm Wasser gelöst wurden mit 0,15 g Emulsin (Merck) unter Zusatz von Toluol bei 36—37° aufbewahrt. Nach 48 Stunden stieg die Reduktionskraft nicht mehr. Kochte man die Lösung jetzt mit Natriumacetat, so ließ sich in der durch Filtrieren geklärten Lösung Mannose in guter Ausbeute als Hydrazon nachweisen. Hefe greift das Glucosid nicht an.

Aceto-dibrom-pseudolactal $C_{22}H_{30}O_{13}Br_2$.

Pentacetyl-pseudolactal nimmt bei der Behandlung mit starkem Bromwasserstoff in Eisessiglösung im Gegensatz zu den Acetaten der gewöhnlichen Monosaccharide und Disaccharide 2 Moleküle Bromwasserstoff auf. Acetyl wird dabei nicht abgespalten. Der Vorgang erinnert an die wichtige Beobachtung von Freudenberg und Ivers[1]), daß Octacetyl-maltose 1 Molekül Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, ohne dabei eine Einbuße an Acetylgruppen zu erleiden. Der Vorgang ist

[1]) B. 55, 929 (1922).

Digitized by Google

wahrscheinlich eine Vorstufe der bekannten Bildung der Acetohalogenzucker, bei welcher Halogen an die Stelle eines Oxyacetyls tritt. Freudenberg und Ivers vermuten deshalb; daß der Chlorwasserstoff bei ihrem Beispiel unter Öffnung einer Sauerstoffbrücke angelagert wird. Ihr Chlorid ist nach ihren Angaben sehr empfindlich.

In unserm Fall ist nur eines der beiden Halogenatome nach der Anlagerung in ähnlich aktiver Form vorhanden wie bei den Acetohalogenzuckern. Das andere scheint unter Sprengung einer Brücke an eine Stelle des Zuckermoleküls aufgenommen, die nicht den Carbonylen der beiden ursprünglichen Zuckerreste entspricht. Schon Bergmann und F. Beck[1]) haben auf die Möglichkeit hingewiesen, durch Einwirkung von Bromwasserstoff–Acetylbromid auf Polysaccharide unter Sprengung der glucosidischen Sauerstoffbrücken bromhaltige Zucker zu gewinnen, deren Eigenschaften Rückschlüsse auf die Natur der betreffenden Zuckerkomplexe zulassen sollten. Karrer hat später ein ähnliches Verfahren für konstitutionelle Untersuchungen bei analogen Fällen herangezogen. Der Unterschied unseres neuen Beispiels liegt darin, daß hier eine solche Brücke unter Bromwasserstoffaufnahme geöffnet wird, die nicht der Verknüpfung der beiden zuckerartigen Anteile dient, sondern im ursprünglichen Glucoseanteil gelegen sein dürfte. Unser Endprodukt enthält noch das unversehrte Gerüst $C_6.O.C_6$. Wir werden aber baldmöglichst die Spaltung dieses Komplexes vornehmen, um das halogenhaltige Bruchstück näher kennen zu lernen, das uns in mehrfacher Hinsicht interessant erscheint.

Vorerst beschreiben wir einstweilen jene Produkte, die aus dem Dibrom-acetokörper durch Ersatz des *labilen* Halogenatoms gegen Hydroxyl und gegen Methoxyl entstehen, beide Male ohne Sprengung der glucosidischen Sauerstoffbrücke zwischen beiden Molekülhälften.

1 g gepulvertes Pentacetyl-pseudolactal (oder die entsprechende Menge Hexacetat) wurde durch 3 g Bromwasserstoffeisessig (bei 0° gesättigt) unter ständigem Schütteln sehr schnell in Lösung gebracht. Nach 20 Minten war die Flüssigkeit bei 0° zu einem gelb gefärbten, allmählich festwerdenden Krystall-

[1]) B. 54, 1574 (1921).

Digitized by Google

brei von flachen, langgestreckten Prismen erstarrt. Bei längerem Stehen zersetzt sich dieser Brei unter allmählicher Dunkelfärbung. Er wurde deshalb schon nach $^1/_2$ Stunde unter ständigem Rühren in Eiswasser gegossen. Dabei fielen winzige, schneeweiße, verfilzte Nadeln aus. Nach mehrmaligem Dekantieren mit Eiswasser wurden sie abfiltriert und im Vakuum über Pentoxyd und Natronkalk aufbewahrt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und daraus mit Petroläther wieder in kleinen Prismen oder zentrisch verwachsenen Nadeln abscheidbar. Aus Alkohol krystallisiert sie zum Teil in dicken Prismen und läßt sich daraus völlig durch Zusatz von Wasser abscheiden. Am schönsten krystallisiert sie aus Chloroform, in dem sie äußerst leicht löslich ist, auf Zusatz von Äther. Bei solchen Operationen muß aber rasch und bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden, wenn eine Zersetzung des empfindlichen Materials vermieden werden soll.

Zur Analyse wurde sie dreimal auf diese Weise umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Analysenpräparats war 124° (korr., unter Zersetzung).

0,1359 g Subst.: 0,2013 g CO_2 und 0,0606 g H_2O. — 0,1770 g Subst.: 0,1010 g AgBr.

$C_{22}H_{30}O_{12}Br_2$ (662,08)	Ber. C 39,88	H 4,56	Br 24,14
	Gef. „ 40,41	„ 4,99	„ 24,28.

Die gefundenen Werte sind nicht sehr scharf, was bei der sehr großen Empfindlichkeit der Verbindung nicht verwunderlich ist. Die weiterhin beschriebenen beständigeren Umwandlungsprodukte, denen das eine, labile Halogenatom fehlt, beseitigen aber jeden Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz.

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{+\ 4{,}70^0 \times 3{,}4568}{1 \times 0{,}1471 \times 1{,}5874} = +\ 69{,}6^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Lösung zersetzte sich aber bald unter Dunkelfärbung.

In alkoholischer Lösung gibt das Dibromid mit Silbernitrat sofort eine starke Fällung von Bromsilber. Dementsprechend wird bei der Acylbestimmung ein Teil des Alkalis durch Halogen abgesättigt. 0,2244 g Dibromid hatten nach 24stündigem Schütteln mit 100 ccm $^n/_5$-Barytlösung davon 10,7 verbraucht, während für 5 Acetyle 8,45 ccm, für 5 Acetyle und 1 Mol HBr 10,15 ccm und für 5 Acetyle + 2 HBr 11,84 ccm berechnet waren. Es waren demnach in der Tat 5 Acetyle vorhanden und ein leicht abspaltbares Halogenatom, während vom zweiten nur ein Teil durch den Baryt abgespalten ist.

Digitized by Google

Brom-hydroxy-acetat $C_{22}H_{30}O_{13}Br(OH)$. Es entsteht aus der Acetodibromverbindung bei der Behandlung mit feuchtem Silbercarbonat in Acetonlösung.

2 g Dibromid wurden in 20 ccm käuflichem Aceton gelöst, 0,2 ccm Wasser und unter Eiskühlung 1,5 g frisch gefälltes Silbercarbonat hinzugefügt. Beim Schütteln setzte die Reaktion sehr rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und merkbarer Erwärmung ein. Zur Beendigung der Reaktion, die man am Verschwinden des leicht ionisierbaren Halogens aus der Lösung erkennt, wurde 24—36 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Von den Silbersalzen wurde dann abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand im Kolben war ein fast farbloser Sirup, der beim Aufnehmen mit wenig Äther spontan zu krystallisieren begann. Die Krystalle waren leicht löslich in Alkohol, Essigester, schwerer in warmem Äther und daraus mit Petroläther wieder fällbar. Am besten erhielten wir sie aus Aceton, in dem sie ebenfalls spielend löslich waren, durch Zusatz von Wasser. Sie schieden sich dann in schneeweißen, glänzenden Schuppen ab. Der Schmelzpunkt des Analysenpräparates war 87—88° (nach Sintern bei 80°). Bei 110° erfolgte ziemlich rasche Zersetzung unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung.

Zur Analyse wurde bei 56° im Hochvakuum getrocknet. Die Analyse stimmte dann auf $^1/_2$ Mol Krystallwasser, das wir aber nicht direkt bestimmt haben.

0,1415 g Subst.: 0,2244 g CO_2 und 0,0726 g H_2O. — 0,1705 g Subst.: 0,0541 g AgBr.

$2C_{22}H_{33}O_{14}Br + H_2O$ (1220,4) Ber. C 43,27 H 5,61 Br 13,10
Gef. „ 43,26 „ 5,74 „ 13,50.

Brom-methoxy-acetat $C_{22}H_{30}O_{13}Br(OCH_3)$: 2 g Dibromid wurden in 40 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst, in Eiswasser gekühlt und nach Zusatz von 1,5 g trocknem Silbercarbonat je nach der Außentemperatur 1—3 Tage geschüttelt. Nach Filtration wurde die methylalkoholische Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Dabei scheidet sich das Methoxyacetat als fester Kuchen ab. Ausbeute gut. Der Körper ist jetzt schon fast rein, wurde aber zur Analyse aus Essigester mit Petroläther umkrystallisiert. Schmelzp. 147—148° (korr.) unter nachfolgender Zersetzung.

Digitized by Google

0,1312 g Subst.: 0,2165 g CO_2 und 0,0670 g H_2O. — 0,1767 g Subst.: 0,0552 g AgBr.

$C_{23}H_{33}O_{14}Br$ (613,18)	Ber. C 45,01	H 5,42	Br 13,03
	Gef. „ 45,01	„ 5,71	„ 13,29.

Er ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, und daraus mit Petroläther wieder abscheidbar.

Mit halbgesättigtem methylalkoholischen Ammoniak lassen sich die Acetyle leicht abspalten, und beim Verdampfen und Erwärmen mit wenig Essigäther erstarrt die freie Brom-methoxy-verbindung $C_{12}H_{20}O_8Br(OCH_3)$ in schneeweißen, zu Drusen vereinigten Nädelchen. Krystallisation aus viel heißem Essigäther. Schmelzp. 119° unter Zersetzung. Die Substanz ist dann stickstofffrei.

0,1307 g Subst.: 0,1851 g CO_2 und 0,0638 g H_2O. — 0,1656 g Subst.: 0,0787 g AgBr.

$C_{12}H_{23}O_9Br$ (403,10)	Ber. C 38,70	H 5,75	Br 19,83
	Gef. „ 38,63	„ 5,46	„ 20,22

Umwandlungen des Glucals.

von *Max Bergmann* und *Herbert Schotte*.

Triacetyl-pseudoglucal.

Das aus Triacetylglucal durch Kochen mit Wasser erhaltene Umwandlungsprodukt, das schon von Fischer als ein Diacetat gekennzeichnet wurde, läßt sich auf folgende Weise im Anschluß an seine Gewinnung in ein Triacetat verwandeln:

10 g Triacetylglucal wurden mit der 20fachen Wassermenge 15 Minuten rückfließend gekocht, die Flüssigkeit unter vermindertem Druck eingeengt und der sirupöse Rückstand mit Äther aufgenommen. Durch Waschen mit Bicarbonatlösung, Trocknen mit Natriumsulfat, Filtration und Verdampfen läßt sich eine gewisse Vorreinigung erreichen. Das kaum gefärbte Öl wird nun mit 40 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die braune Lösung im guten Vakuum zur Trockne gebracht, mehrmals mit Alkohol abgedampft, mit Wasser und Äther aufgenommen, mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, wieder mit schwefelsaurem Natron getrocknet und nach Verjagen des Äthers destilliert. Unter 0,2—0,3 mm Druck

Digitized by Google

ging bei einer Temperatur des Bades von 150—165° ein farbloses Öl von der Konsistenz des Glycerins über. 7 g. Es schmeckte bitter und roch zunächst stechend. Der Geruch verschwand aber nach dreimaliger Destillation völlig. Ein solches Präparat gab folgende Zahlen:

0,1499 g Subst.: 0,2932 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_7$ (272,13)	Ber. C 52,91	H 5,93
	Gef. „ 53,34	„ 6,20.

Triacetyl-pseudoglucal löst sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, aber nur sehr wenig in Petroläther und in kaltem Wasser. Von Wasser wird, ähnlich wie bei Triacetylglucal, eine Acetylgruppe abgespalten:

0,4725 g Analysenpräparat wurden mit 10 ccm Wasser unter Rückflußkühlung gekocht. Sie verbrauchten dann bis zur Rötung von Phenolphthalein 17,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, statt der für 1 Mol Essigsäure berechneten 17,36 ccm. Hier scheint die Wasserkochung aber nicht mit Umlagerung verknüpft zu sein.

Das Pseudoglucalacetat teilt mit dem Glucalacetat die hohe Empfindlichkeit gegen Säuren, übertrifft es aber in der Empfindlichkeit gegen Alkalien, die es schon in der Kälte braunschwarz färben. Die Reaktion mit Fichtenholz ist sehr intensiv (grün). Fuchsinschweflige Säure wird in kurzer Zeit intensiv gerötet, Fehlingsche Lösung in der Wärme stark reduziert, ebenso ammoniakalische Silberlösung.

Brom wird recht träg addiert. Während der Prozeß beim Triacetylglucal fast momentan verläuft, sind hier nach 1 Stunde erst 86 Proz. addiert, wenn man mit einem doppelten Überschuß des Halogens arbeitet, und erst nach $1^1/_2$ Stunden ist die theoretische Menge verbraucht.

0,7116 g Subst. wurden $1^1/_2$ Stunden mit der Lösung von 4 Atomen Brom in Chloroform $1^1/_2$ Stunden bei 18° im hellen Zimmer aufbewahrt. Verbraucht 0,4052 g Brom statt 0,4177 g oder 86 Proz. d. Th. — 0,9204 g Subst. hatten nach 2 Stunden 0,5403 g Brom verbraucht, berechnet 0,5403 g.

Eines der beiden addierten Bromatome reagiert leicht mit Silbernitrat oder Silbercarbonat. Kocht man mit dem Carbonat in wasserfreiem Methylalkohol, so erhält man einen stark reduzierenden, noch bromhaltigen, farblosen Sirup, der die Fichtenholzreaktion nicht mehr gibt, aber nach saurer Hydrolyse auch kein Phenylglucosazon liefert. Gegen Alkalien ist er sehr empfindlich.

Um die Vorgänge bei der Wasserkochung des Triacetyl-

Digitized by Google

glucals genauer kennen zu lernen, haben wir die Untersuchung des entstandenen Diacetats aufgenommen. Zunächst wurde die Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte studiert und drei verschiedene Reaktionsprodukte isoliert.

30 g Triacetylglucal wurden auf die zuvor beschriebene Weise mit Wasser verkocht, die entstandene Lösung unter geringem Druck verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Bicarbonatlösung gewaschen. Hierbei ging schon ein erheblicher Teil — etwa zwei Drittel des Ganzen — in die wäßrige Phase. Ihre Untersuchung wurde vorerst zurückgestellt. Der Ätherteil wurde wieder verdampft, der ölige Rückstand im Hochvakuum getrocknet und mit 150 ccm wasserfreier methylalkoholischer Salzsäure (von 1%) 2 Tage aufbewahrt, bis das Reduktionsvermögen ein Minimum erreicht hatte. Nach Entfernen der Salzsäure mittels Silbercarbonat, Abspaltung der Acetyle mit Baryt, Übersättigen mit Kohlensäure, Verdampfen, Auslaugen mit absolutem Alkohol und erneutem Verdampfen wurde ein hellgelber Sirup erhalten, der sich durch große Empfindlichkeit gegen Säuren, z. B. schon gegen $^n/_{100}$-Salzsäure, auszeichnete. Die systematische Fraktionierung ergab folgende Fraktionen

I. 5,3 g vom Siedep. $_{0,3\,mm}$ 68—69°, farblos, dünnflüssig. Geschmack schwach ätherisch brennend. $n_D^{20} = 1{,}4763$. $[\alpha]_D^{22} = +1{,}2°$ (in Wasser). Die grüne Fichtenspanreaktion und die Empfindlichkeit gegen Säuren entspricht den Glucalen und Desosen. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

0,1004 g Subst. (fünfmal destilliert): 0,2161 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

$C_7H_{10}O_3$ (142,08)	Ber. C 59,12	H 7,10
	Gef. „ 58,70	„ 7,16.

0,2263 g Subst. verbrauchten 0,5013 g Brom in Chloroformlösung, während sich für 4 Atome und obengenannte Formel 0,5091 g berechnen würden.

Nach Eigenschaften und Zusammensetzung könnte es sich um das Methylcycloacetal eines Oxyaldehyds mit zwei doppelten Bindungen und einer Methylengruppe neben dem acetalischen Aldehydkohlenstoffatom handeln.

II. 3,1 g vom Siedep. $_{0,1\,mm}$ 88—90°, farblose, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit von der Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure. Fast geschmacklos, in weniger reiner Form

Digitized by Google

schwach bitter. $n_D^{\frac{1}{2}0} = 1{,}4984$. $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = +15{,}50$ bis $+16{,}1^0$ (in Wasser). Kein Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung. Fichtenspanreaktion positiv, säureempfindlich.

0,0900 g Subst.: 0,1843 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$ (172,10)	Ber. C 55,78	H 7,03
	Gef. „ 55,85	„ 6,94.

Diese Formel bedarf aber noch der Bestätigung. Nicht nur ist der Wasserstoffgehalt niedriger, als man nach der Entstehung aus Glucal $C_6H_{10}O_4$ erwarten sollte, auch die Menge des aufnehmbaren Broms stimmt nicht recht mit obiger Formel überein; denn 0,2360 g Subst. verbrauchten 0,5238 g Brom in Chloroformlösung, während für 4 Atome und die Formel $C_8H_{12}O_4$ 0,4391 g und für 5 Atome 0,5488 g Halogen berechnet sind.

III. 2,4 g vom Siedep. $_{0,2\,mm}$ 120—121°. Farblose, dicke Flüssigkeit von der Konsistenz entwässerten Glycerins und von schwach bitterem Geschmack. $n_D^{\frac{1}{2}0} = 1{,}4860$. $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = +71{,}7^0$ bis $+72{,}2^0$ (in Wasser). Auch hier ist die grüne Fichtenholzreaktion und die Säureempfindlichkeit vorhanden, ebenso fehlt auch hier das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung. Bromlösung wird entfärbt. Ein vorläufiger Versuch ergab einen Verbrauch von 3 Atomen, doch ist auch hier nicht gesagt, ob es sich nicht um einen Zufallswert handelt.

0,1258 g Subst.: 0,2434 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$ (160,10)	Ber. C 52,47	H 7,56
	Gef. „ 52,77	„ 7,65.

Der Unterschied gegen die Verbindung in Fraktion I beträgt 1 Mol Wasser.

Wir sind noch mit der Untersuchung dieser drei Fraktionen beschäftigt. Die strukturelle Klärung der drei Stoffe bereitet einige Schwierigkeiten.

Isoglucal.

Entfernt man die beiden Essigsäurereste aus dem Diacetylisoglucal ohne vorherige Glucosidierung durch Barytverseifung, so erhält man ein Öl, das im hohen Vakuum destilliert werden kann, beim Impfen krystallinisch erstarrt und ein krystallisiertes Benzylphenylhydrazon liefert.

10 g Triacetyl-glucal werden mit der 20fachen Menge Wasser 15 Minuten am Rückflußkühler verkocht. Versetzt man die auf 30—35° abgekühlte Flüssigkeit mit 30 g reinem krystallisierten Baryt, so wird die anfangs farblose Lösung zu-

Digitized by Google

nehmend gelb und ist nach Stehen über Nacht tief rotbraun. Man übersättigt mit Kohlensäure, erwärmt auf 60°, filtriert und verdampft unter 11 mm. Um die Salze abzutrennen, kocht man mehrmals mit insgesamt 100 ccm Alkohol aus, klärt nötigenfalls mit Tierkohle und verdampft wieder, jetzt bis zum dünnen Sirup, und führt zunächst ins *Benzylphenylhydrazon* über.

Für diesen Zweck werden 5 g frisch destilliertes Benzylphenylhydrazin zugesetzt, die sofort kräftige Selbsterwärmung bewirken. Nach wenigen Minuten krystallisiert das Hydrazon. Es wird nach einiger Zeit abgesaugt, scharf abgepreßt und mit wenig kaltem Alkohol und Äther gewaschen. Es ist dann schon ziemlich rein. Ausbeute 7 g oder 58 Proz. d. Th., berechnet auf das angewandte Triacetylglucal.

Zur Analyse wurde mehrmals aus der 2—3fachen Menge Alkohol krystallisiert.

0,1524 g Subst. (bei 60° und 10 mm über P_2O_5 getr.): 0,3892 g CO_2 und 0,0905 g H_2O. — 0,0820 g Subst.: 6,1 ccm N (21°, 763 ccm, über 33-prozentige KOH).

$C_{19}C_{22}O_6N_2$ (326,3)	Ber. C 69,91	H 6,80	N 8,59
	Gef. „ 69,67	„ 6,64	„ 8,54.

Das Drehungsvermögen wurde in trocknem Methylalkohol untersucht.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-0{,}61^\circ \times 3{,}2291}{2 \times 0{,}7935 \times 0{,}0567} = -21{,}89^\circ.$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol und Essigester war $[\alpha]_D^{22} = -22{,}38^\circ$.

Das Benzylphenylhydrazon bildet mikroskopische, breite Nadeln, die erst in größerer Menge eine schwach gelbliche Farbe zeigen. Sie schmelzen bei 121—122°, erstarren beim Abkühlen wieder krystallinisch und verkohlen erst bei höherem Erhitzen. Es löst sich in warmem Methyl-, Äthylalkohol und Essigester recht gut, dagegen in der Kälte ziemlich schwer. In Wasser, Äther, Benzol und Petroläther ist es praktisch unlöslich.

Aus dem Hydrazon läßt sich durch Spaltung mit Benzaldehyd das freie Isoglucal zurückgewinnen. Für gewöhnlich kochten wir mit der halben Gewichtsmenge Benzaldehyd und 25 Teilen Wasser 30 Minuten, ätherten dann aus und destillierten nach Entfernen des Äthers den kaum gefärbten Sirup im guten Vakuum. Bei 0,2—0,3 mm und 120—130° gingen 2,8 g

Digitized by Google

(63 Proz. der Theorie bezogen auf das Hydrazon, 37 Proz. bezogen auf Triacetylglucal) als dicker farbloser Sirup von der Konsistenz des Bienenhonigs über.

Die Spaltung des Hydrazons hängt aber so stark von bisher nicht geklärten Differenzen in der Qualität des Benzaldehyds ab, daß sie uns häufig mißlang. Wir stellten deshalb erfolgreiche Versuche an, das Hydrazon mit der vierfachen Menge frisch destillierter starker Formaldehydlösung bei 75 bis 80° zu zerlegen. Hier war aber die Ausbeute geringer als bei den gut verlaufenden Versuchen mit Benzaldehyd. Ganz unbefriedigend verlief ein Versuch, Isoglucal ohne den Umweg über das Hydrazon direkt durch Hochvakuumdestillation zu gewinnen.

0,1668 g mehrfach destillierte Subst.: 0,3059 g CO_2 und 0,1073 g H_2O. — 0,2172 eines anderen Präparats: 0,3971 g CO_2 und 0,1383 g H_2O.

$C_6H_{10}O_4$ (146,08)	Ber. C 49,30	H 6,90
	Gef. „ 50,03	„ 7,19
	„ 49,88	„ 7,12

Diese Werte sind ziemlich unscharf. Aber durch Destillation läßt sich eine bessere Reinigung kaum erzielen, wenigstens, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet.

Das Drehungsvermögen eines zweimal destillierten Präparates betrug:

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{+ 4{,}15^0 \times 1{,}2293}{1 \times 1{,}027 \times 0{,}1151} = + 43{,}15^0 \text{ (in Wasser).}$$

Zwei andere auf dieselbe Weise gereinigte Präparate gaben

$$[\alpha]_D^{21} = + 43{,}29 \text{ und } [\alpha]_D^{22} = + 43{,}45^0.$$

Isoglucal destilliert, wie schon erwähnt bei 0,3 mm zwischen 120 und 130°. Es sublimiert aber schon unterhalb 60° bei diesem Druck. Im Reagierglas erhitzt, verkohlt es unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker. Mit Phenylhydrazin gibt es auf die übliche Weise kein schwerlösliches Osazon, dagegen mit Benzylphenylhydrazin in verdünntem Alkohol auch in der Kälte sofort das zuvor bereits ausführlich besprochene Hydrazon. Gegen Alkalien und gegen starke Säuren ist Isoglucal sehr empfindlich. Schon $^n/_{10}$-Salzsäure färbt bei 100° bald gelb und scheidet amorphe Flocken ab. 10-prozentige Salzsäure zersetzt bei ganz kurzem Aufkochen, konzentrierte Säure schon in der Kälte. Der Geschmack ist kühlend und hinterher bitter. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert, wenn auch erst nach einigem Kochen. Die Grünfärbung von

Digitized by Google

Fichtenholz wird sehr stark gegeben, wie von den Glucalen und Desosen.

Ein sirupöses Präparat von Isoglucal ist uns nach sechsmonatelangem Stehen im Exsiccator krystallisiert. Die auf Ton vom anhaftenden Sirup befreiten Krystalle, die bei 49 bis 50° schmolzen, färbten im Gegensatz zum sirupösen Isoglucal die 0,5-prozentige fuchsinschweflige Säure nicht. Sonst waren sie diesem recht ähnlich. Das Drehungsvermögen in Wasser lag etwas höher: $[\alpha]_D^{18} = +45{,}6^0$. Wir können vorerst, wegen der geringen Menge verfügbarer krystallisierter Substanz nicht sagen, in welchem Verhältnis sie zu dem ursprünglichen Sirup steht. Möglicherweise ist sie wieder ein Veränderungsprodukt.

Sirupöses Isoglucal entfärbt kleine Mengen Brom rasch, aber auch nach $^3/_4$stündigem Stehen mit überschüssiger Bromlösung in Chloroform sind erst 40 Proz. des für 1 Molekül berechneten Wertes verbraucht. Zugleich war aber auch schon teilweise Zersetzung eingetreten. Neutrale, wie alkalische Permanganatlösung wird augenblicklich entfärbt. Aber Benzopersäure, die manche Doppelbindungen rasch oxydiert, bleibt auch bei längerem Stehen ohne Wirkung auf sirupöses Isoglucal.

Über *l*-Rhamno-desose;

von *Max Bergmann* und *Stephan Ludewig.*

Der Weg zur Rhamnodesose führt von der Rhamnose über die Acetobromverbindung zum Diacetylrhamnal und freien Rhamnal[1]), das dann unter dem Einfluß verdünnter Säuren Wasser anlagert zur Desose. Beim Durchlaufen der verschiedenen Stufen dieses Weges sind wir im wesentlichen unseren früheren Vorschriften gefolgt. Nur bei der Gewinnung von Diacetylrhamnal aus Acetobrom-rhamnose sind wir etwas anders verfahren. Die Halogenverbindung ist in essigsaurer Lösung selbst bei 0° empfindlich gegen Wasser und wird davon leicht unter Ersatz des Broms gegen Hydroxyl verändert, viel rascher als z. B. Acetobromglucose. Wir haben deshalb bei der Zinkstaubreduktion nicht wie früher die ganze Menge der Acetobromverbindung auf einmal zu dem Gemisch von Zinkstaub und 50-prozentiger Essigsäure gefügt, sondern dieses Gemisch erst

[1]) M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 (1921).

Digitized by Google

sorgfältig auf 0° gekühlt und dann unter dauerndem Schütteln das gebromte Zuckerderivat im Laufe von $^3/_4$ Stunden in kleinen Portionen eingetragen. Durch diese geringe Abänderung stieg die Ausbeute auf 75 Proz., während sie nach dem alten Verfahren gewöhnlich höchstens 55 Proz., manchmal sogar viel weniger betrug.

l-Rhamno-desose (*2-Desoxy-l-rhamnose*)

Diese Desose ist viel empfindlicher als die Glucodesose. Durch verdünnte Säuren aus Rhamnal entstanden, wird sie durch dieselben leicht weiter verändert, zunächst unter Bildung gelber, wasserunlöslicher Öle. Wir haben gewöhnlich so gearbeitet, daß wir diese Zersetzungsprodukte dem wäßrigen Reaktionsmedium sofort durch kontinuierliche Ätherextraktion entzogen haben.

5 g Rhamnal wurden in 50 ccm n-Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit sofort in einem Extraktionsapparat 3 Stunden lang bei etwa 35° kontinuierlich mit Äther ausgezogen. Nach dieser Zeit wurde der wäßrige Teil mit Bariumcarbonat neutralisiert und die filtrierte, farblose Flüssigkeit unter geringem Druck bei niedriger Temperatur verdampft. Es hinterblieben 2,3 g eines farblosen Sirup, der alle Eigenschaften der erwarteten Rhamnodesose aufwies; die Krystallisation ist uns aber bis jetzt weder nach Impfen mit Digitoxose, noch nach halbjährigem Stehen geglückt. Ebensowenig haben wir bisher krystallisierte Hydrazone erhalten. Die Desose gibt deutlich die von Kiliani beschriebene Blaufärbung mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure. Der Sirup scheint ziemlich reine Desose gewesen zu sein. Denn bei der Titration nach der Methode von Willstätter-Schudel verbrauchten 0,1375 g 18,6 ccm Jodlösung also genau die für eine Aldose $C_6H_{12}O_4$ berechnete Menge. 1 g Rhamnodesose reduziert unter den üblichen Bedingungen ungefähr 145 ccm Fehlingsche Lösung. Die große Empfindlichkeit gegen Säuren führt mit Salz- oder Schwefelsäure rasch zur Abscheidung gelber oder schmutzig brauner Stoffe von pilzartigem, an feuchte Erde erinnerndem Geruch. Aus dem gleichen Grund geben auch sehr verdünnte Lösungen beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure sofort einen dunkelbraunen Ring. Mit Salzsäuredämpfen gibt Rhamno-

Digitized by Google

desose auf Fichtenholz dieselbe schöne Grünfärbung wie die Glucale und Desoxy-glucose und Digitoxose.

Zur weiteren Charakterisierung der Desose haben wir sie in ihr Methylcycloacetal verwandelt. Dafür wurden 4 g Desose mit der 10fachen Menge methylalkoholischer Salzsäure von 1 Proz. eine halbe Stunde bei 20° aufbewahrt, dann die Flüssigkeit, die Fehlingsche Lösung nur noch sehr wenig reduzierte, mit Silbercarbonat entchlort und verdampft. Das Methylrhamno-desosid ging bei etwa 0,2 mm und 120—130° über. Es reduzierte jetzt gar nicht mehr.

0,1224 g Subst.: 0,2329 g CO_2, 0,0991 g H_2O. — 0,1497 g Subst.: 0,2868 g CO_2, 0,1158 g H_2O.

$C_7H_{14}O_4$ (162,11) Ber. C 51,83 H 8,70
Gef. „ 51,90, 52,29 „ 9,06, 8,65.

$n_D^{20} = 1{,}4656$.

Um die Empfindlichkeit des Cycloacetals kennen zu lernen, haben wir es der Hydrolyse mit der 20fachen Menge wäßriger Säure im zugeschmolzenen Rohr bei genau 100° unterworfen. Es waren, nach dem Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung bestimmt, von jeweils $^n/_{1000}$-Salzsäure in 5 Min. 46 Proz., in 10 Min. 61 Proz., in 20 Min. 76 Proz. Zucker gebildet.

Dann nahm das Reduktionsvermögen infolge sekundärer Zersetzungen wieder ab, so daß nach 30 Minuten nur noch etwa 69 Proz. und nach 35 Minuten 46 Proz. Desose vorhanden waren.

Ferner waren von $^n/_{100}$-Salzsäure in 2 Min. 70 Proz., in 4 Min. 94 Proz., in 7 Min. 97 Proz. Zucker gebildet.

Nach 20 Minuten waren auch hier nur noch 70 Proz. Zucker vorhanden.

Die Spaltung des gereinigten Methylacetals mit $^n/_{100}$-Salzsäure bei 100° während 7 Minuten führt nach Entfernen der Säure mit Silbercarbonat und nach Entsilbern mit Schwefelwasserstoff und folgender Tierkohle-Reinigung zu einem farblosen Desosesirup, von dem 1 g 140 ccm Fehlingscher Lösung entsprach in guter Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Präparat. Auch hier konnte keine Krystallisation erreicht werden.

Unterscheidet sich also die Rhamnodesose von der Digitoxose schon durch die äußerst geringe Tendenz zur Krystallisation, so lag uns doch noch daran, ein positives Kriterium für den Vergleich beider Stoffe zu gewinnen. Wir haben darum unsere Desose oxydiert und die Desonsäure ins Phenylhydrazid verwandelt.

Digitized by Google

4 g Rhamnodesose wurden in 20 ccm Wasser mit 4,4 g Brom (etwa 1 Mol) versetzt und die Lösung über Nacht aufbewahrt. Obwohl das Halogen noch nicht ganz verbraucht war, zogen wir doch vor, den Versuch zu unterbrechen, um eine weitergehende Zersetzung der noch vorhandenen Desose durch die gebildete Mineralsäure zu verhüten. Das freie Brom wurde zunächst durch einen lebhaften Luftstrom vertrieben, dann der Bromwasserstoff mit Silbercarbonat gebunden, die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit Tierkohle geklärt. Da das Filtrat auch nach dem Verdampfen keine Neigung zur Krystallisation zeigte und außer der Säure noch reichliche Mengen anderer Stoffe vorhanden waren, reinigten wir zunächst über das krystallisierte Bariumsalz. Wir erwärmten dafür mit 8 g krystallisiertem reinen Baryt in verdünnter Lösung $^1/_2$ Stunde auf 80°, um etwa vorhandenes Lacton zu spalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure gab das abermals mit Tierkohle entfärbte und eingeengte Filtrate in der Kälte eine reichliche Abscheidung farbloser Nadeln des *Bariumsalzes der Rhamnodesonsäure* (3 g). Es wurde zur Reinigung in Wasser gelöst und mit Aceton wieder abgeschieden. Das Salz enthielt dann kein Krystallwasser.

0,1500 g Subst.: 0,0765 g $BaSO_4$. — 0,1637 g Subst.: 0,0821 g $BaSO_4$. $(C_6H_{11}O_5)_2Ba$ (463,58)

Ber. Ba 29,64
Gef. „ 30,01 (zweimal umkrystallisiert)
„ 29,52 (dreimal umkrystallisiert).

Zur Bereitung des Phenylhydrazids wurde das Barytsalz in Wasser gelöst, das Barium genau mit Schwefelsäure gefällt und 0,5 g der durch Eindampfen erhaltenen sirupösen Säure mit 0,35 g reinem Phenylhydrazin in 0,5 ccm absolutem Alkohol 24 Stunden aufbewahrt. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde zur Entfernung überschüssiger freier Base reichlich mit Äther gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert.

0,1060 g Subst. (bei 78° und 0,2 mm über P_2O_5 getr.): 0,2207 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 3,960 mg Subst.: 0,395 ccm N (25°, 753 mm, über 50 proz. KOH).

$C_{12}H_{18}O_4N_2$ (254,16)	Ber. C 56,66	H 7,14	N 11,02
	Gef. „ 56,80	„ 7,39	„ 11,12.

Digitized by Google

Unser Hydrazid schmolz bei 172—172,5° (korr.), während Kiliani[1]) für das Hydrazid der Digitoxonsäure 123° angibt. Wenn auch Kilianis Präparat in den analytischen Daten etwas unscharf ist (er gibt C 57,11 und H 7,99 an), so liegen die beiden Schmelzpunkte doch so weit auseinander, daß die Identität beider Präparate nicht in Frage kommt. Digitoxose ist also verschieden von der l-Rhamnodesose.

Das Phenylhydrazid der kürzlich von Zemplén[2]) als „synthetische Digitoxonsäure" beschriebenen inaktiven Säure schmilzt bei 159°.

Notiz über eine Umwandlung des Maltals;

von *Max Bergmann* und *Maria Kobel.*

Für die Gewinnung von Acetomaltal, das wir bisher in Substanz nicht isoliert haben, aus Acetobrommaltose haben wir bei unseren vorläufigen Versuchen scharfgetrocknete Maltose mit bromwasserstofffreiem Acetylbromid 24 Stunden aufbewahrt, ähnlich wie dies schon Karrer beschrieben hat.[3]) Wir haben dann die Acetobrommaltose nach dem üblichen Waschprozeß ohne weiteres der Reduktion mit Zinkstaub und 50-prozentiger Essigsäure unterworfen. Da wir nicht von reinem Acetobromkörper ausgingen, betrug die Ausbeute an Acetomaltal, nach dem Additionsvermögen für Brom bestimmt, meist nur gegen 50 Proz. Wenn sie höher war, so lag das an einer vorhergehenden Spaltung der Maltose in Traubenzucker, so daß dem Endprodukt Triacetylglucal beigemengt war. Unter diesen Umständen haben wir bei unseren wenigen Ansätzen zunächst auf den wenig aussichtsvollen Versuch verzichtet, aus dem stark verunreinigten Rohprodukt das Acetomaltal in reiner Form zu gewinnen. Wir suchten vielmehr nach einem Weg, ein leichter krystallisierendes Derivat zu gewinnen. Dafür sollte das Produkt dienen, das aus Acetomaltal beim Kochen mit Wasser entsteht:

Das rohe Acetomaltal aus 20 g Maltose wurde mit 50 ccm Wasser 1—1¼ Stunden gekocht, bis alles in Lösung gegangen war: Beim Abkühlen krystallisierte das Pentacetat eines Produktes, das sich vom Maltal durch den Mehrgehalt von

[1]) B. **44**, 656 (1908). [2]) B. **56**, 689 (1923). [3]) Helv. **4**, 693 (1921).

Digitized by Google

einem Molekül Wasser unterschied und vorerst Maltalhydrat benannt werden soll. Pentacetyl-maltalhydrat bildete aus Methylalkohol krystallisiert schöne Nadeln. Schmelzp. 173—174° (korr.).

0,1290 g Subst.: 0.2313 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 0,1335 g Subst.: 0.2413 g CO_2, 0,0743 g H_2O.

$C_{22}H_{32}O_{15}$ (536,26)	Ber. C 49,23	H 6,02
	Gef. „ 48,90	„ 5,73
	„ 49,30	„ 6,22.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin wurde in guter Ausbeute ein Hexacetat vom Schmelzp. 155—157° erhalten.

0,1224 g Subst. (bei 110° und 11 mm über P_2O_5 getr.): 0,2241 g CO_2 0,0665 g H_2O.

$C_{24}H_{34}O_{16}$ (578,27)	Ber. C 49,80	H 5,93
	Gef. „ 49,93	„ 6,08.

Wir haben uns auch überzeugt, daß man aus dem rohen Acetomaltal nach Abspaltung der Acetyle durch Oxydation mit Benzopersäure ein mannosehaltiges Disaccharid erhält, offenbar die 6-Glucosidomannose. Wir wollen darüber später mehr berichten.

(Geschlossen am 8. Oktober 1923.

Digitized by Google

Synthese des natürlichen Cocains;

von *Richard Willstätter*, *Otto Wolfes* und *Horst Mäder*.

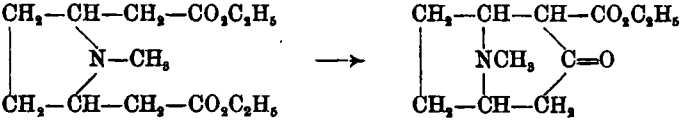
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München und aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Fabrik E. Merck in Darmstadt.]

(Eingelaufen am 8. August 1923).

Theoretischer Teil.

Tropinoncarbonsäureester.

ψ-Cocain, das als Racemat des in kleiner Menge in der Cocapflanze vorkommenden Rechts-cocains gilt, ist von R. Willstätter, A. Pfannenstiel und M. Bommer durch innermolekulare Acetessigesterkondensation des N-Methyl-pyrrolidindiessigesters auf dem Wege über Tropinoncarbonsäureester gewonnen worden[1]):



Die Untersuchung war hinsichtlich der Zwischenprodukte und der Nebenprodukte der Synthese lückenhaft und ihre Vervollständigung wichtig für die Kenntnis der stereoisomeren Cocaine in chemischer und pharmakologischer Hinsicht. Da für die Fortführung der Versuche, besonders für die Isolierung der neben ψ-Cocain in geringerer Menge entstehenden Isomeren die Arbeitsmittel des Hochschullaboratoriums unzureichend erschienen, haben wir uns vereinigt, um die Versuche in größerem Maßstab im Laboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck fortzusetzen.

Die Tropinoncarbonsäure ist zum ersten Male vor mehr als 20 Jahren durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Tropinonnatrium erhalten[2]) und ohne Isolierung durch Reduktion

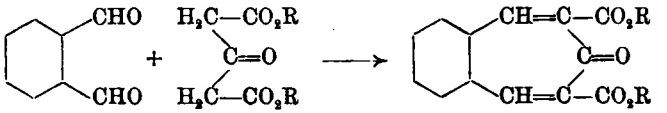
[1]) Vorgetragen in der Sitzung der math.-phys. Klasse der Bayer. Akademie der Wissensch. vom 7. Juli 1917. — R. Willstätter u. A. Pfannenstiel A. 422, 1 (1918/21); R. Willstätter u. M. Bommer, A. 422, 15 (1918/21); D. R. P. 300672 und 302401 vom 27. Januar 1917.

[2]) R. Willstätter u. A. Bode, B. 34, 1457 (1901) und A. 326, 42 (1902).

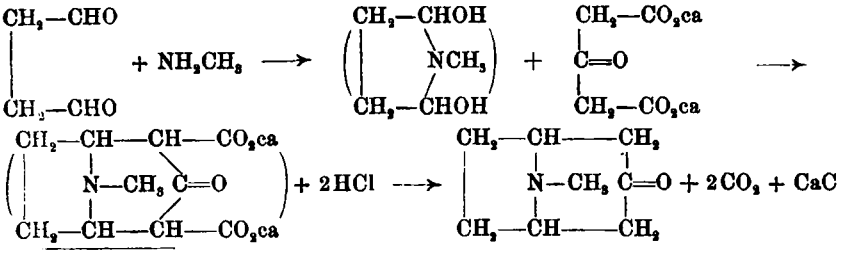
mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung auf racemisches Ecgonin weiterverarbeitet worden. Auch das Zwischenglied der neuen vollständigen Synthese des Cocains hat man noch nicht kennen gelernt. Unsere Untersuchung beginnt mit der Isolierung der Tropinoncarbonsäure-methyl- und -äthyl-ester, merkwürdiger Verbindungen, die zugleich Analoga des Acetessigesters und tertiäre Basen sind. Sie lassen sich gut reinigen, da sie sowohl basische, wie auch als beträchtlich enolisierte Verbindungen, sauere Eigenschaften besitzen und zumal sie schön krystallisierende Hydrate bilden. Diese Ketonsäureester sind beständiger als erwartet worden; hinsichtlich der Aufnahme von Wasserstoff sind sie träge.

Synthese des Cocains aus Succinaldehyd.

Von dem Ausgangsmaterial unserer Synthese, der Acetondicarbonsäure, führt noch ein zweiter Weg zu den Tropanderivaten. R. Robinson[1]) hat im Jahre 1917 eine Tropinonsynthese von bewundernswerter Eleganz veröffenlicht, indem er nach dem Vorbild einer von J. Thiele[2]) mit dem Phthalaldehyd ausgeführten Kondensation:



den Succin-dialdehyd mit Acetondicarbonsäure oder ihrem Ester bei Gegenwart von Methylamin reagieren ließ. Die Synthese wurde von R. Robinson mit einem Dioxypyrrolidin als erstem Kondensationsprodukt formuliert; die Annahme dieses Zwischengliedes ist aber nicht überzeugend.



[1]) Soc. 111, 762 (1917).

[2]) J. Thiele u. J. Schneider, A. 369, 287 (1909): J. Thiele u. E. Weitz, A, 377, 1 (1910).

Die beiden Carboxyle der Acetondicarbonsäure sind bei der Tropinonsynthese von Robinson verloren gegeben worden. Eine wesentliche Erweiterung erfährt die Synthese, wenn man die Dicarbonsäure durch die von Willstätter und Pfannenstiel gewonnene Estersäure ersetzt. In diesem Falle wird nämlich nur das freie Carboxyl abgestoßen und das andere, das gebundene Carboxyl geschont. Dann führt dieser synthetische Weg ebenfalls in die Cocainreihe. Wir erhielten auf diese Weise den Ester der Tropinoncarbonsäure und fanden ihn identisch mit dem Kondensationsprodukt des Methyl-pyrrolidin-diessigesters.

Zwei racemische Ecgonine.

Für die schwierig erfolgende Reduktion des Tropinoncarbonsäureesters zum Ecgoninester ist das beste Verfahren die Einwirkung von Natriumamalgam in einer durch Salzsäure eben sauer gehaltenen Lösung geblieben. Dabei tritt als Nebenerscheinung Abspaltung des Carboxyalkyls ein und zwar entsteht so ψ-Tropin als Nebenprodukt der Ecgoninester nicht durch Hydrolyse, sondern durch Reduktion. Auch von Tropinbasen abgesehen, ist das Reduktionsprodukt nicht einheitlich. Aus dem öligen Gemisch krystallisiert leicht der schöne ψ-Ecgoninmethylester aus, der schon beschrieben wurde. Daneben aber ist das dem gewöhnlichen Ecgoninester entsprechende Racemat gebildet, das, wie auch der bekannte l-Ester, nicht krystallisierbar ist. In der vorigen Abhandlung war schon angedeutet, daß neben dem ψ-Ecgoninester ein Isomeres auftritt, das nach seinem Verhalten dem gewöhnlichen Cocain zugehört.[1]) Dieser zweite r-Ecgoninester ist in sein krystallisiertes Chlorhydrat umgewandelt und vollends durch seine schöne Benzoylverbindung gereinigt worden, ein racemisches Cocain, das in seinen Merkmalen dem gewöhnlichen Cocain ebenso nahe steht, wie das bereits beschriebene ψ-Racemat dem natürlichen Rechtscocain. Eigentümlicherweise stimmen die beiden Racemate im Schmelzpunkt überein; die Mischprobe ergibt natürlich Erniedrigung.

[1]) Über ein Isomeres in der Mutterlauge wurde (a. a. O., S. 18, Fußnote 1) bemerkt: „Sein Jodmethylat wird von Natronlauge sehr leicht unter Entbindung von Dimethylamin gespalten, während das Derivat des r-Ecgonins und das des bekannten Rechtsecgoninesters, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, viel beständiger ist".

Spaltung der Racemate.

Die Probe auf die Erklärung dieser Racemate sollte die Zerlegung in die optischen Antipoden sein. Die Spaltung nach der klassischen Methode der Paarung mit optisch aktiven Säuren ist aber beim r,ψ-Cocain auf große Schwierigkeiten gestoßen, die auf ungewöhnlicher Beständigkeit halbracemischer Salze zu beruhen scheinen. Anstatt bei der Benzoylverbindung ist aber schließlich beim entsprechenden ψ-Ecgoninester die Trennung mit der d,α-Bromcampher-β-sulfosäure gelungen, als die fraktionierte Krystallisation der Salze aus Essigesterlösung vorgenommen wurde. Das schwerer lösliche Sulfonat ist das Salz der d-Form, des von A. Einhorn und A. Marquardt[1]) beschriebenen Rechtsecgoninesters vom Schmelzp. 115°. Aus der Mutterlauge ließ sich die l-Form rein gewinnen, noch besser bei Anwendung der zweiten Bromcamphersulfosäure, der π-Säure, die mit dem l-Ester das schwerer lösliche Salz liefert.

Das zweite Racemat, das wegen seiner Beziehungen zum natürlichen Cocain noch wichtigere, ließ sich ohne Schwierigkeit durch Krystallisation des Bitartrats zerlegen. Das schwerer lösliche Salz ist das der l-Base und diese hat sich als identisch mit natürlichem Cocain erwiesen. Die Synthese des natürlichen Cocains ist dadurch vollendet. Von den Cocainen sind somit 2d- und 2l-Formen und 2 Racemate zugänglich und auch wirklich rein dargestellt worden.

Drittes racemisches Ecgonin.

Es sind die Isomeren mit Cis- und Trans-Stellung des Hydroxyls, die nun vorliegen, und mit optischer Isomerie, die auf der Nachbarstellung des Carboxyls im einen Falle zum d-, im anderen zum l-Brückenträger des Tropansystems beruht. Aber die Zahl der Isomeren, die Willstätter und Bommer[2]) in einer Figurenübersicht zusammengestellt haben, ist die doppelte, da auch die Lage des Carboxyls zu den Tropansegmenten Cis-transisomerie bedingt. Es gab bisher nur wenig Anhaltspunkte dafür, daß sich verschiedene Lagerung des Carboxyls in *diesen* Aminosäuren[3]) verwirklichen läßt. Indem man in

[1]) B. **23**, 468 und zwar 472 (1890). [2]) a. a. O., S. 23.

[3]) Cistransisomerie bei Aminosäuren ist hingegen schon lange bekannt z. B. in den von A. Einhorn (A. **310**, 189 [1899]) untersuchten hydrierten Benzylamincarbonsäuren.

Verbindungen von der Art des Ecgonins innermolekulare Absättigung der basischen und sauren Gruppen annahm, neigte man zur Vorstellung, daß die freie Aminosäure vorzugsweise als cis-Form existiere. Bei dem Ester der Tropancarbonsäure, des Hydroecgonidins, ist es aber vor kurzem J. v. Braun und E. Müller[1]) gelungen, die vom Carboxyl bedingte geometrische Isomerie aufzufinden. Das eine Isomere war als Produkt der Reduktion des Anhydroecgonins mit Natrium und Alkohol bekannt; ein isomerer Tropancarbonsäureester entsteht bei der Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff, was nach R. Willstätter und M. Bommer[2]) und nach J. Gadamer und C. John[3]) zur Voraussetzung hat, daß Anhydroecgonin die Doppelbindung Δ^1 enthält.

Aus den Produkten der Reduktion von Tropinoncarbonsäureester ist nun ein drittes racemisches Ecgonin in schönen Krystallen isoliert worden, das sich von den bekannten Ecgoninen charakteristisch unterscheidet. Durch Erhitzen mit Alkalien wird es im Gegensatz zu den gewöhnlichen Ecgoninen nicht in eine ψ-Verbindung umgelagert, sondern unter Abspaltung von Wasser in racemisches Anhydroecgonin verwandelt. In diesem dritten Ecgonin, das den Gegenstand genauerer Untersuchung bilden soll, ist die auf der Anordnung des Carboxyls beruhende Cistransisomerie verwirklicht. Die Beobachtung dieser Isomerie an den freien Aminosäuren steht in Einklang mit den auf Grund von Dipolformeln der Aminosäuren entwickelten Anschauungen von P. Pfeiffer[4]), nach denen die innermolekulare Salzbildung der Aminosäuren und der Betaine keine räumliche Annäherung der sauren und basischen Gruppen zur Voraussetzung hat und mit Ringschließung im üblichen Sinne nichts gemein hat. Nach dieser Betrachtung läßt unsere bisherige Kenntnis nicht entscheiden, ob die bekannten Ecgonine die Cis-carbonsäuren der Tropanole sind und das neue Isomere Trans-carbonsäure oder umgekehrt.

Pharmakologische Ergebnisse.

Die hier beschriebenen isomeren Cocaine bieten ein wohl einzigartiges Material für vergleichende pharmakologische Unter-

[1]) B. **51**, 235 (1918).
[2]) A. **422**, 15 (1918/21) und zwar S. 22. [3]) Ar. **259**, 227 (1921/22).
[4]) B. **55**, 1762 (1922); vgl. auch G. Bredig, Ph. Ch. **13**, 323 Fußnote (1894) und I. Langmuir, Am. Soc. **42**, 274 (1919/20).

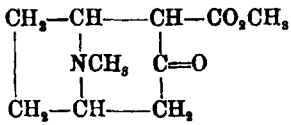
suchung, von welcher hinsichtlich der noch wenig beachteten stereochemischen Spezifität der anästhesierenden Wirkung auf die Nerven Aufschlüsse zu erwarten sind. Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Gottlieb hat eine eindringende Untersuchung dieser Isomeren in Angriff genommen und die Freundlichkeit gehabt, uns die folgende Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse zur Verfügung zu stellen:

Die pharmakologische Untersuchung der synthetischen Cocaine durch R. Gottlieb (Pharmakolog. Institut Heidelberg), veröffentlicht im Arch. f. exp. Path. u. Pharm. (**97**, 113 [1923]), hat bisher ergeben, daß das Anästhesierungsvermögen an den peripheren Nervenelementen und die Giftwirkung im Zentralnervensystem durch die räumliche Lage der Gruppen im Cocainmolekül in verschiedener Weise beeinflußt werden. Dadurch eröffnet sich die Aussicht, unter den Isomeren Anästhetika von stärkerer Wirksamkeit und gleichzeitig von geringerer Giftigkeit wie das Blättercocain aufzufinden. Die räumliche Anordnung in der ψ-Reihe scheint das Anästhesierungsvermögen zu begünstigen. Die stärkste Wirkung bei direktem Kontakt mit den Nervenelementen kommt dem d,ψ-Cocain zu. In gleicher Weise ist das Tropacocain (Benzoyl-ψ-tropein) dem Benzoyltropein überlegen. Auch das Racemat der ψ-Reihe wirkt stärker als das Racemat des gewöhnlichen Cocains, es anästhesiert aber schwächer als sein d-Anteil, weil die l-Form etwa viermal weniger wirksam ist. Hier hängt also die Wirksamkeit auch von der optischen Isomerie ab. Beim gewöhnlichen Cocain ist dagegen die Wirkungsstärke des Racemats ungefähr gleich der des l- und des d-Anteils.

In beiden Reihen erweisen sich die d-Formen bei der allmählichen Resorption vom subkutanen Zellgewebe aus als wesentlich ungiftiger für das zentrale Nervensystem als die linksdrehenden. So ist das d,ψ-Cocain höchstens halb so giftig als das Blättercocain, das l,ψ-Cocain dagegen bedeutend giftiger; die Giftigkeit des Racemats steht in der Mitte. Ebenso hat der optische Antipode des Blättercocains weit geringere resorptive Giftwirkungen als dieses, und dementsprechend ist auch das Racemat schon freier von den gefährlichen Nebenwirkungen des Anästhetikums.

Experimenteller Teil.

Tropinoncarbonsäuremethylester,



Bei der Einwirkung von staubförmigem Natrium auf den Dimethylester der N-Methyl-pyrrolidin-diessigsäure in Cymol entsteht nach Willstätter und Bommer ein Kondensationsprodukt, das durch die intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid und durch die Abspaltung von Tropinon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als β-Ketonsäureester erkannt wurde. Bei den in kleinem Maßstab ausgeführten ersten Versuchen war es noch nicht gelungen, dieses Zwischenprodukt rein darzustellen; seine Löslichkeitsverhältnisse schienen nach den vorläufigen Beobachtungen nicht günstig für die Isolierung zu sein. Die Reinigung des Ketonsäureesters und der ähnlichen Äthylverbindung wird indessen durch die Bildung schön krystallisierter Hydrate erleichtert.

Das Kondensationsprodukt wird unter Einleiten von Kohlensäure mit etwas Eis verrührt und die wäßrige Lösung des Natriumsalzes vom Cymol abgetrennt und durch Ausschütteln mit Äther von etwas Ausgangsmaterial und Nebenprodukten befreit. Unter Kühlung säuert man mit Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier an, filtriert und sättigt die Flüssigkeit mit Pottasche, um ihr sodann den Ester durch zehnmaliges Ausschütteln mit Chloroform zu entziehen. Zur Reinigung führen wir den basischen Ester aus der Chloroformlösung nochmals in Schwefelsäure von 33 Proz. über, setzen ihn mit Kaliumcarbonat in Freiheit und isolieren ihn wieder durch Ausziehen mit Chloroform. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und vollständigem Abdampfen im Vakuum hinterbleibt ein Öl, das beim Verreiben mit etwas Wasser unter Erwärmung zu einem Krystallkuchen von Hydrat erstarrt. In wenig heißem Wasser aufgelöst, scheidet sich das Hydrat, das in kaltem Wasser immerhin leicht löslich ist, wieder in farblosen Krystallkrusten ab; sie verlieren das Wasser erst über Phosphorpentoxyd.

Der wasserfreie Ester, der auch aus wenig Methylalkohol umgeschieden werden kann und sich langsam in winzigen Kryställchen abscheidet, zeigt den Schmelzp. 111° (korr); das Hydrat

schmilzt nicht ganz scharf bei 100°, wobei Wasser abgegeben wird und etwas Substanz sich mit diesem verflüchtigt.

Zur Wasserbestimmung stellten wir die wasserfreie Substanz in einer Glocke über Wasser und dann zur Konstanz an der Luft auf.

0,5020 g wasserfreie Subst.: 0,6165 g Hydrat. — 0,4748 g wasserfreie Subst.: 0,5800 g Hydrat.

$C_{10}H_{15}O_3N + 2^1/_2 H_2O$ Ber. $2^1/_2 H_2O$ 18,60. Gef. 18,60, 18,14.

4,455 mg Subst. (über P_2O_5 getr.): 9,970 mg CO_2, 3,000 mg H_2O. — 5,575 mg Subst.: 12,350 mg CO_2, 3,755 mg H_2O.

$C_{10}H_{15}O_3N$ Ber. C 60,91 H 7,61.
Gef. „ 61,04, 60,42, „ 7,54, 7,54.

Der wasserfreie Tropinoncarbonsäuremethylester ist in Äthyl- und heißem Methylalkohol leicht, in Chloroform beträchtlich löslich, sehr wenig löslich in Äther. Er reagiert deutlich, aber nicht stark alkalisch und bildet Salze sowohl mit Alkalien wie mit Säuren. Dieser Ketonsäureester dürfte in der wäßerigen Lösung stark enolisiert sein.[1]) Er ist im Gegensatz zum Tropinon in verdünnter Schwefelsäure ganz unbeständig gegen Permanganat, von Eisenchlorid wird seine Lösung stark rotviolett gefärbt.

Chlorhydrat. Aus methylalkoholischer Lösung krystallisieren auf Zusatz von Äther Drusen, die aus sechsseitigen, an beiden Enden abgeschrägten Prismen vom Schmelzp. 180° (korr.) bestehen.

5,474 mg Subst.: 10,325 mg CO_2, 3,480 mg H_2O. — 1,120 mg Subst.: 0,64 ccm N (23°, 756 mm). — 1,071 mg Subst.: 0,595 ccm N (21°, 755 mm). — 36,505 mg Subst.: 22,845 mg AgCl. — 27,275 mg Subst.: 17,115 mg AgCl.

$C_{10}H_{16}O_3NCl$. Ber. C 51,36, H 6,90, N 6,0, Cl 15,18
Gef. „ 51,44, „ 6,92, „ 6,42, 6,28, „ 15,48, 15,52.

Benzoylverbindung. Der Tropinoncarbonsäureester läßt sich leicht benzoylieren und liefert unter den verschiedensten Bedingungen z. B. mit und ohne Pyridin oder in ätzalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid das nämliche Benzoylderivat, das sich zur Erkennung des Esters eignet. Wir versetzten beispielsweise die Lösung von 3,5 g Methylester in 6 g Pyridin mit 4 g Benzoylchlorid. Die Mischung erwärmte sich stark; zur

[1]) Vgl. K. v. Auwers, Zur Spektrochemie der Tropanderivate, J. pr. Ch. [2] **105**, 102 (1922) und zwar S. 116.

Vervollständigung der Reaktion ließen wir sie bei 30—40° stehen. Eine Probe gab dann keine Eisenchloridreaktion mehr. Nach Abdampfen des Pyridins im Vakuum wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Waschen mit Äther gereinigt. Dann machten wir die Base mit Ammoniak frei, schüttelten sie mit Äther aus und erhielten beim Verdunsten derselben einen festen Rückstand, der aus Benzollösung durch Vermischen mit niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde. Das Benzoat bildet schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76° (korr.).

6,305 mg Subst.: 15,690 mg CO_2, 3,530 mg H_2O. — 5,516 mg Subst.: 0,235 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{17}H_{19}O_4N$. Ber. C 67,71 H 6,35 N 4,65
Gef. „ 67,87 „ 6,27 „ 4,95.

Der benzoylierte Ester ist in Wasser fast unlöslich, in Petroläther wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich. Das Chlorid (Schmelzp. 188°, korr.) krystallisiert schön aus Essigester, es gibt mit Natriumnitrat eine Fällung vom Schmelzp. 171° (korr.), auch mit Jodkalium ein schwer lösliches Jodid (Schmelzpunkt 210°, korr.).

Im Gegensatz zum Cocain, dessen Formel 2 H-atome mehr enthält, zeigt die Verbindung keine merkliche anästhesierende Wirkung.

Die Benzoylverbindung verhält sich in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat fast wie gesättigt, sie entfärbt auch Brom nur langsam. Gegen katalytische Hydrierung und andere Reduktionsweisen leistet sie Widerstand. Verdünnte Alkalien und Säuren spalten leicht Benzoesäure ab und bilden Tropinoncarbonsäureester zurück, ehe die Hydrolyse zum Tropinon fortschreitet. Keine von diesen Beobachtungen entscheidet, ob das Benzoyl an den Sauerstoff oder in eine Methylengruppe eingetreten ist.

Tropinoncarbonsäureäthylester, $C_{11}H_{17}O_3N$.

Der Äthylester entsteht bei der Kondensation nach Willstätter und Bommer in etwas größerer Ausbeute als die Methylverbindung (als Tropinon bestimmt, 25 Proz. der Theorie). Er ist flüssig und bildet gleichfalls ein an Mesoxalsäureester erinnerndes krystallisiertes Hydrat. Dasselbe läßt sich nicht

gut umkrystallisieren, aber der Ester kann entweder über sein salzsaures Salz oder durch Auflösen in wäßriger Kalilauge gereinigt werden. Die alkalische Lösung wird mit Äther, an den sie nichts vom Ketonsäureester abgibt, gewaschen, der Ester mit Ammonchlorid daraus in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Der wasserfreie Ester ist ein Öl, das unter 0,5 mm Druck bei 107° und in kleinen Mengen im Vakuum von 25 mm bei ungefähr 170° unzersetzt destilliert. Das krystallisierte Hydrat schmilzt bei 63—65°; es ist luftbeständig und gibt das gesamte Wasser schon über Schwefelsäure ab, wobei Verflüssigung eintritt.

0,9837 g Subst.: verloren 0,1430 g H_2O. — 2,00 g Subst.: verloren 0,2920 g H_2O.

$C_{11}H_{17}O_3N + 2H_2O$. Ber. $2H_2O$, 14,60. Gef. 14,5, 14,6.

10,240 mg Subst.: 23,330 mg CO_2, 7,025 mg H_2O. — 7,735 mg Subst.: 17,6365 mg CO_2, 5,455 mg H_2O. — 6,945 mg Subst.: 0,420 ccm N (17°, 755 mm). — 7,810 mg Subst.: 0,478 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N$. Ber. C 62,56, H 8,06, N 6,63
Gef. „ 62,16, 62,21, „ 7,67, 7,90, „ 6,92, 6,89.

Das Hydrat ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser beträchtlich löslich, in Chloroform und in Äther löst es sich langsam unter Übergang in die wasserfreie Form. Bei langsamer Einwirkung von Feuchtigkeit auf den öligen Ester bildet sich das Hydrat in leichten Krystalldrusen als Sublimat. Die Krystalle geben in verschiedenen Lösungsmitteln sofort intensive Eisenchloridreaktion.

Das Pikrat des Tropinoncarbonsäureesters ist in Wasser und in Benzol schwer löslich und schmilzt bei 135—136° (korr.), das Jodmethylat scheidet sich aus Methylalkohol in Tafeln vom Schmelzp. 190—192° (korr.) ab, das Hydrochlorid krystallisiert bei langsamem Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Äther in Prismen vom Schmelzp. 168° (korr.).

26,945 mg Subst.: 15,475 mg AgCl. — 33,065 mg Subst.: 19,120 mg AgCl.
$C_{11}H_{18}O_3NCl$. Ber. Cl 14,72. Gef. 14,61, 14,71.

Synthese aus Acetondicarbonestersäure mit Succindialdehyd und Methylamin.[1])

Hier ist wie bei der Synthese von Willstätter, Pfannenstiel und Bommer der primäre Ester der Acetondicarbonsäure

[1]) D. R. P. 344031, 345759, 346890 vom 24. August 1919.

das Ausgangsmaterial. Der Diaethylester v. Pechmanns wird, wie Willstätter und Pfannenstiel beobachtet haben, bei gewöhnlicher Temperatur von Alkalilauge glatt halbverseift und bildet ein schönes Dikaliumsalz. Das methylestersaure Salz war noch nicht dargestellt. Wir gewannen es durch Eintragen von Acetondicarbonsäuredimethylester (156 g) in ein auf -5^0 gekühltes Gemisch aus 800 g 50prozentiger Kalilauge und 360 g Methylalkohol. Das Salz, das in Methylalkohol nicht wenig löslich ist, scheidet sich schwierig ab; die Krystallisation wird durch Zugabe von 150 ccm Äther vervollständigt. Dann fällt das Dikaliumsalz in schneeweißen Krystallblättern aus (98 g); in äthylalkoholischer Lösung wird die Ausbeute größer, aber die Einheitlichkeit des primären Methylesters unsicher.

Für die Kondensation war die Synthese von R. Robinson[1]) vorbildlich. Vom Succindialdehyd, den wir nach dem schönen Verfahren von C. Harries[2]) gewonnen hatten, wurden 10 g in 200 ccm Wasser gelöst und auf -5^0 gekühlt. Dazu fügten wir die eiskalte Lösung von 41 g methylestersaurem Dikaliumsalz und von 11,8 g salzsaurem Methylamin sowie 16,2 g freiem Methylamin in 200 ccm Wasser. Die Kondensation trat unter Temperatursteigerung ein und es entstand eine seifige Masse. Nach einigen Stunden säuerten wir die Lösung mit Salzsäure an, filtrierten und versetzten sie mit einem Überschuß von Ammoniak. Durch häufiges Ausschütteln mit Chloroform wurde der Tropinoncarbonsäuremethylester isoliert, der nach dem Verdampfen als braunes Öl zurückblieb. Die Ausbeute betrug 15 g, d. i. 65 Proz. der Theorie. Beim Versetzen mit Wasser erfolgte die charakteristische Hydratbildung; das krystallisierte Hydrat wurde, wie oben beschrieben, gereinigt und durch den Schmelzpunkt von annähernd 100^0, durch die Analyse und besonders durch Umwandlung in die beiden racemischen Cocaine, das Hauptprodukt, ψ-Cocain vom Schmelzp. 80^0, und das Nebenprodukt, Cocain vom Schmelzp. 79—80^0, identifiziert. Aus der Mutterlauge des Tropinoncarbonsäureesters konnte durch Verkochen mit Schwefelsäure noch etwas Tropinon gewonnen und als Dibenzalverbindung isoliert werden.

[1]) Soc. **111**, 762 (1917) und zwar S. 766.
[2]) B. **34**, 1488 (1901); **35**, 1183 (1902); **39**, 3670 (1906); **41**, 255 (1908).

Zerlegung des r,ψ-Ecgoninmethylesters in die optischen Antipoden.

Bei der Reduktion des Tropinoncarbonsäuremethylesters mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung entsteht ein Gemenge isomerer Ester, begleitet von wechselnden Mengen ψ-Tropin, das durch Abtrennen des Carboxymethyls gebildet ist. Aus dem Gemisch läßt sich nach Willstätter und Bommer der ziemlich schwer lösliche und vortrefflich krystallisierende ψ-Ecgoninester leicht in reinem Zustand (Schmelzp. 128°) ausscheiden. Das durch Hydrolyse daraus entstehende r,ψ-Ecgonin ist schon von R. Willstätter und A. Bode[1]) beschrieben worden. Außer der angegebenen wasserfreien Form, die monoklin krystallisiert, begegnen wir auch einem Hydrat mit 1 Mol H_2O, das nach der Bestimmung des Herrn Dr. Steinmetz tetragonale, bipyramidale Prismen ($a:c = 1:0{,}4533$) bildet.

Die Benzoylverbindung des Esters, das racemische ψ-Cocain vom Schmelzp. 81,5°, versuchten wir mittels verschiedener optisch aktiver Säuren in die Komponenten zu spalten, namentlich mit Hilfe von Rechtsweinsäure, Äpfelsäure, d-Camphersulfosäure und den d-Bromcamphersulfosäuren (β- und π-Säure). Im Gegensatz zum Verhalten des Racemats von gewöhnlichem Cocain versagten hier, wie schon in den von Willstätter und Bode angeführten[2]) Versuchen, die klassischen Methoden durchaus. In allen Fällen krystallisierten Salze aus, die beim Zerlegen d,l,ψ-Cocain lieferten; sogar das gut krystallisierende, schwer lösliche d,α-Bromcampher-β-sulfonat gab, auch wenn es mit bromcamphersulfosaurem d,ψ-Cocain geimpft wurde und sich in Fraktionen abschied, nur Krystalle, aus denen die racemische Base wiedererhalten wurde. Für diese ergab aber die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in benzolischer Lösung einfaches Molekulargewicht, entsprechend der Formel $C_{17}H_{21}O_4N$.

Es ist nicht unmöglich, daß die erhaltenen Salze, die sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen ließen, Gemische aus Verbindungen von sehr ähnlicher Löslichkeit sind, die aus der aktiven Säure mit d- und mit l,ψ-Cocain bestehen. Den Beobachtungen wird aber die Annahme besser gerecht, daß hier Salze der racemischen Base mit den aktiven Säuren vorliegen, also halbracemische Verbindungen, wie von A. Laden-

[1]) A. 326, 61 (1902). [2]) A. 326, 42 (1902) und zwar S. 74.

burg[1]) einige untersucht worden sind. Da die Neigung zum Zerfall in die Antipoden sehr gering ist, konnten die Bedingungen für die Zerlegung nicht aufgefunden werden. Die Verbindungen des racemischen ψ-Cocains stellen ein geeignetes Versuchsmaterial für weitere Untersuchungen dar, um hinsichtlich der umstrittenen Erscheinung[2]) der partiellen Racemie die Anschauungen von A. Ladenburg und die entgegenstehenden von H. W. Bakhuis Roozeboom zu prüfen.

Bitartrat des r,ψ-Cocains. Von der synthetischen Base wurden 5 g mit 2,5 g Weinsäure verrieben und unter gelindem Erwärmen in 35 g Alkohol gelöst. Bei vorsichtigem Abkühlen schieden sich allmählich Rosetten feiner filziger Nadeln aus. Nach Umkrystallisieren aus 150 ccm Alkohol betrug die Ausbeute noch 6,4 g; nach zwei folgenden Krystallisationen aus verdünnter Lösung isolierten wir 2,2 g. Dabei änderte sich der Schmelzp. 164° und das Drehungsvermögen nicht.

0,9970 g in 19,66 g Lösung, d = 1,016, l = 2, $\alpha = +0°55'$, $[\alpha]_D^2 = +8,9°$. Daraus berechnet sich für das Bitartrat $[M] = +39°$.

Für salzsaures d,ψ-Cocain, also auch für die Base, finden wir $[M] = +148°$, für das Bitartrat des d,ψ-Cocains (Schmelzpunkt 139° korr.) $[M] = +191°$, woraus sich für d-Weinsäure $[M] = +43°$ ergibt.

1,0005 g d,ψ-Cocainchlorhydrat in 20,558 g Lösung, d = 1,008, l = 2, $\alpha = +4°18'$, $[\alpha]_D^{2,9} = +43,5°$.

1,0051 g d,ψ-Cocainbitartrat in 20,427 g Lösung, d = 1.007, l = 2, $\alpha = +4°10'$, $[\alpha]_D^{2°} = +42,1°$.

Aus dem Bitartrat des synthetischen Alkaloids isolierten wir wieder die Base, die sogleich den Schmelzp. 79—80° zeigte, für sich und in Mischung mit dem Ausgangsmaterial.

d,α-Bromcampher-β-sulfosaures r,ψ-Cocain. 2,2 g synthetisches Cocain wurden mit 2,3 g Bromcamphersulfosäure von H. E. Armstrong und T. M. Lowry[3]) in 90 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schied sich etwas Sirup aus, der erst

[1]) B. **31**, 524, 937, 1964 (1898); **32**, 50 (1899); **36**, 1649 (1903); **40**, 2279 (1907). Siehe dazu E. Fischer, B. **39**, 530 und zwar S. 572 (1906); B. **40**, 948, Fußnote 4 (1907).

[2]) Siehe H. Dutilh, C. 1910, II, 626 und 1912, I, 1530; ferner K. Hess und O. Wahl, B. **55**, 1979 und zwar S. 1980 (1922).

[3]) Soc. **81**, 1441 (1902) und zwar S. 1451.

nach längerer Zeit und häufigem Reiben krystallisierte. Das feinkörnige Salz bildete beim Umkrystallisieren aus Wasser (50 ccm) langsam kleine Prismen vom Schmelzp. 182—183°.

0,8376 g in 27,91 g Lösung, d = 1,005, l = 2, $\alpha = +3°4'$, $[\alpha]_D^{20} = +50{,}5°$, $[M] = +312°$.

Hingegen krystallisierte das bromcamphersulfosaure d,ψ-Cocain leicht aus verdünnter Lösung in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 206—207°, korr.

1,0075 g in 33,27 g Lösung, d = 1,008, l = 2, $\alpha = +4°24'$, $[\alpha]_D^{20} = +72{,}5°$, $[M] = +446°$,

während nach der Regel von P. Walden[1]) 452° zu erwarten wäre.

Aus dem Bromcamphersulfonat des synthetischen Alkaloids gewannen wir ebenfalls die Base vom Schmelzp. 79—80° zurück, die sich in Chloroformlösung als optisch inaktiv erwies.

Auch das *camphersulfosaure* Salz aus der r-Base (gut ausgebildete Blättchen vom Schmelzp. 218° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +9{,}19°$) war vom Salz des aktiven Alkaloids (dünne Nadeln vom Schmelzp. 222° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +37{,}31°$) ganz verschieden.

Die Versuche zur Spaltung des Racemates führten schließlich zum Erfolg, als wir statt des Cocains den *d,l,ψ-Ecgoninester* mit der *d,α-Bromcampher-β-sulfosäure* paarten und das Salz statt aus wäßriger Lösung aus Essigester krystallisieren ließen.

2,5 g r,ψ-Ecgoninmethylester lösten wir zusammen mit 3,8 g d,α-Bromcampher-β-sulfosäure in heißem Essigester und verdünnten die Lösung noch mit etwas Alkohol, so daß beim Abkühlen die Abscheidung von etwas sirupösem Salze vermieden wurde. Allmählich scheiden sich mehrere Millimeter lange Prismen von Sargdeckelform ab, die bei 198° (korr. 201°) schmolzen.

Erste Darstellung: 1,0134 g in 19,364 g wäßriger Lösung, d = 1,018, l = 2, $\alpha = +7°37'$, $[\alpha]_D^{20} = +71{,}42°$, $[M] = 364$.

Zweite Darstellung: 1,0000 g in 19,320 g wäßriger Lösung, d = 1,018, l = 2, $\alpha = +7°39'$, $[\alpha]_D^{20} = +72{,}6°$, $[M] = 370$.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes hat Herr Privatdoz. Dr. H. Steinmetz ausgeführt, der so freundlich war, uns die folgenden Angaben zur Verfügung zu stellen.

d,ψ-Ecgoninmethylester-d,α-Bromcampher-β-sulfonat (durch

[1]) Ph. Ch. **15**, 206 (1894).

Spaltung des d,l-Esters gewonnen). Rhombisch bisphenoidisch; $a:b:c = 0{,}6338:1:0{,}3429$ (Fig. 1).

Die vorliegenden Krystalle zeigten folgende Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $p\{140\}$, $r\{101\}$. Alle Krystalle sind prismatisch parallel der c-Achse ausgebildet; a ist nur an wenigen vorhanden, m und p oft in etwa gleich großer Ausbildung, n sehr schmal oder fehlend. Als Endflächen der Prismen wurde nur die Form $r\{101\}$ beobachtet. Die [001]-Zone ist meist gestreift und neigt zur Vicinalflächenbildung.

		Berechnet	Beobachtet
$m:a$	= (110):(100) =	—	*32° 22′
$n:a$	= (120):(100) =	51° 44′	51° 45′
$p:a$	= (140):(100) =	68° 28½′	68° 15′
$r:a$	= (101):(100) =	—	*61° 35′
$r:m$	= (101):(110) =	66° 18′	66° 15′
$r:n$	= (101):(120) =	73° 51½′	73° 45′
$r:p$	= (101):(140) =	79° 57′	79° 57′

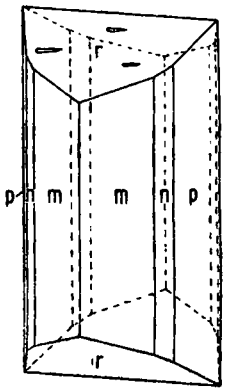


Fig. 1.

Spaltbarkeit: vollkommen nach {100}. Die Ebene der optischen Achsen ist {100}, die spitze Bisektrix ist die c-Achse. Achsenwinkel für Blau kleiner als für Rot. Optisch positiv.

Die Flächenausbildung ist holoedrisch; die Ätzfiguren auf r beweisen jedoch die Zugehörigkeit zur bisphenoidischen Klasse.

Zum Vergleich stellten wir aus natürlichem l-Ester durch die beim Erhitzen mit Kalilauge eintretende Umlagerung und durch Wiederverestern ein Präparat des d,ψ-Methylesters dar und fanden für das Bromcamphersulfonat nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen übereinstimmenden Wert der spez. Drehung:

0,9942 g in 20,097 g Lösung, d = 1,016, l = 2, $\alpha = +7°\,11'$, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}°} = +71{,}5°$.

Der aus dem bromcamphersulfosauren Salz isolierte Methylester krystallisierte gut aus ätherischer Lösung und zeigte für sich allein und im Gemisch mit natürlichem d,ψ-Methylester (Schmelzp. 115° nach A. Einhorn und A. Marquardt[1]) den Schmelzp. 115° (116° korr.). Mischen mit dem racemischen Ester drückte dessen Schmelzp. von 128 auf 112° herab.

Die Beschreibung des d,ψ-Ecgoninmethylesters sei mit dem Wert für das Drehungsvermögen ergänzt, der am natürlichen Präparat bestimmt wurde.

d,ψ-Methylester in wäßriger Lösung. 1,0062 g in 19,5454 g Lösung, d = 1,007, l = 2, $\alpha = +2°\,2'$, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}°} = +19{,}5°$.

Chlorhydrat in wäßriger Lösung. 1,0050 g in 19,5220 g Lösung, d = 1,013, l = 2, $\alpha = +2°\,28'$, $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}°} = +23{,}67°$.

Bei der Spaltung gewannen wir aus der Mutterlauge des Bromcamphersulfonats auch die l-Form des ψ-Ecgoninmethylesters, die ebenfalls bei 115° schmolz und die zusammen mit der gleichen Menge von d-Ester wieder das Racemat vom korr. Schmelzp. 129° lieferte.

Beide Komponenten des ψ-Cocains sind also synthetisch zugänglich geworden, und wir haben sowohl die mit natürlichem „Rechtscocain" übereinstimmende Verbindung wie ihren Antipoden, das l, ψ-Cocain, rein dargestellt.

Die Gewinnung der Verbindungen der l, ψ-Ekgoninreihe wird durch Anwendung der zweiten Bromcamphersulfonsäure verbessert, die bei der Zerlegung des racemischen Esters das entgegengesetzte Resultat ergab. Wir erhielten den l-ψ-Methylester in Form eines schwerlöslichen Salzes, als wir das Racemat mit der *d, α-Bromcampher-π-sulfosäure* von F. S. Kipping und W. J. Pope[1]) vereinigten und das (ohne Trennung) aus konzentrierter alkoholischer Lösung abgeschiedene Salz aus heißem Methylalkohol langsam krystallisieren ließen. Das bei 243° schmelzende Salz ($[\alpha]_D^{20°}$ = + 43,47°) lieferte bei der Zerlegung den reinen l, ψ-Methylester ($[\alpha]_D^{20°}$ = − 14,74° in 10prozentiger methylalkoholischer Lösung).

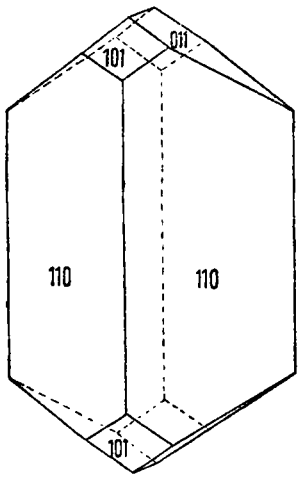


Fig. 2.

Herr F. Müllbauer hatte die Freundlichkeit, uns folgende im Institut des Herrn Geh. Rates von Groth ausgeführte Messung mitzuteilen:

l, ψ-Ekgoninmethylester-d, α-Bromcampher-π-sulfonat.
Rhombisch bisphenoidisch; $a : b : c = 0{,}3598 : 1 : 0{,}6692$.
Einfache Kombination {011}{110}, seltener {011}{101}{110} (Fig. 2).

[1]) Soc. 63, 548 (1893) und zwar S. 577; Soc. 67, 354 (1895) und zwar S. 356.

	Berechnet	Beobachtet
(011) : ($0\bar{1}1$)	—	67° 34′ 40″
(101) : ($\bar{1}01$)	—	123° 57′ 15″
(110) : ($1\bar{1}0$)	—	39° 35′
(011) : (110)	79° 8′ 14″	79° 20′ 17″
(011) : (101)	67° 0′ 12″	66° 35′
(101) : (110)	33° 50′ 30″	33° 50′

Spaltbarkeit nach (011) deutlich. Ebene der optischen Achsen (001); Austritt je einer Achse auf den Flächen des Prismas III. Stumpfe Bisektrix auf (100), spitze Bisektrix (010); diese Fläche tritt jedoch an keinem der vorliegenden Krystalle auf.

Jodmethylate der Ekgoninester.

Das *Jodmethylat* des *d, ψ-Methylesters*, sei es aus dem synthetischen oder dem natürlichen Ester, unverdünnt oder in Lösung dargestellt, schmilzt bei 209°. Es ist in kaltem Methylalkohol schwer löslich und krystallisiert in flimmernden Blättchen. Wir beobachten die Entstehung *derselben* Verbindung infolge einer eigentümlichen Umlagerung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf unverdünnten l-Ekgoninmethylester in der Kälte.

6,308 mg Subst.: 4,314 mg AgJ. — 11,779 mg Subst.: 8,090 mg AgJ.
$C_{11}H_{20}O_8NJ$. Ber. J 37,19 Gef. J 36,97, 37,12.

Merkwürdigerweise entsteht aus unverdünntem l-Ekgoninester in der Wärme, und zwar gleichfalls unter Umlagerung, ein Jodmethylat (kurze Nadeln, schwerlöslich in kaltem Holzgeist), das den von A. Einhorn und A. Friedländer[1]) für Rechtsekgoninmethylester angegebenen (von Willstätter und Bode[2]) zitierten) Schmelzp. 165° aufweist ($[\alpha]_D^{15°} = +11{,}25°$ in 5 prozentiger Lösung).

6,022 mg Subst.: 4,205 mg AgJ. — 5,364 mg Subst.: 3,700 mg AgJ.
$C_{11}H_{20}O_8NJ$. Ber. J 37,19 Gef. J 37,74, 37,29.

Diese noch unerklärten Isomerieverhältnisse laden zu weiteren Untersuchungen ein.

Der r, ψ-Methylester liefert unter allen Versuchsbedingungen die von Willstätter und Bode[3]) beschriebene, in derben Nadeln oder Stäbchen vom Schmelzp. 185° (korr.) krystallisierende Verbindung. Das nämliche Jodmethylat beobachten

[1]) B. **26**, 1482 (1893) und zwar 1491.
[2]) A. **326**, 77 (1902).
[3]) A. **326**, 42 (1902) und zwar S. 69.

wir als Produkt der Einwirkung von Jodmethyl auf den unverdünnten r-Methylester der gewöhnlichen Ekgoninreihe.

Die wahren l- und d,l-Ekgoninmethylesterjodmethylate erhielten wir hingegen, begleitet von den jodwasserstoffsauren Salzen, beim Behandeln der in Methylalkohol, Chloroform oder Essigester gelösten Ester mit Jodmethyl. Das l-Jodmethylat schmilzt bei 164° ($[\alpha]_D^{20} = -17{,}6°$, $-18{,}2°$ in 5proz. Lösung), das d,l-Jodmethylat (leicht löslich in Holzgeist, Drusen aus Stäbchen mit abgeschrägten Enden) bei 162°. Die ähnlich schmelzenden Jodide sind, wie auch ihre Mischschmelzpunkte zeigten, bestimmt verschieden.

I. l-Esterjodm. 4,717 mg Subst.: 3,165 mg AgJ. — 6,969 mg Subst.: 4,720 mg AgJ.
II. d,l-Esterjodm. 5,786 mg Subst.: 3,885 mg AgJ.

$C_{11}H_{20}O_3NJ$. Ber. J 37,19
Gef. „ I. 36,27, 36,61, II. 36,30.

Die Jodmethylate der ψ-Reihe unterscheiden sich von den Isomeren auch durch ihre größere Beständigkeit gegen Alkalien.[4])

r-Ekgoninmethylester, $C_{10}H_{17}O_3N$.

Das Reduktionsprodukt des Tropinoncarbonsäureesters ist nicht einheitlich. Der krystallisierte ψ-Ekgoninmethylester hinterläßt in der Mutterlauge einen ölig bleibenden Anteil. Daraus isolierten wir in der Form von einheitlich krystallisiertem salzsaurem Salze einen isomeren Ester, der in seinen Eigenschaften dem auch nur als Öl erhaltenen natürlichen Ekgoninmethylester ähnlich ist.

3,952 mg Subst. (aus krystall. Hydrochlorid isoliert): 0,245 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_{17}O_3N$. Ber. N 7,04 Gef. 7,10.

Das Chlorhydrat krystallisierte aus der methylalkoholischen Lösung des r-Methylesters nach Neutralisation mit salzsäurehaltigem Äther. Schmelzp. 195° (korr.).

5,073 mg Subst.: 0,245 ccm N (18°, 750 mm). — 5,954 mg Subst. 3,650 mg AgCl.

$C_{10}H_{18}O_3NCl$. Ber. N 5,95 Cl 15,05
Gef. „ 5,59 „ 15,16.

---

[4]) Vgl. R. Willstätter und M. Bommer, A. 422, 15 (1918/21) und zwar S. 35.

Die beste Form für Reinigung und Beschreibung des Esters ist seine Benzoylverbindung. Ihre Einheitlichkeit ist für die Reinheit dieses Methylesters beweisend, der in der Mutterlauge von ψ-Verbindung noch von weiteren Reduktionsprodukten begleitet wird.

Umlagerung des r-Ekgoninesters in ψ-Racemat.

Wie l-Ekgonin in sog. Rechtsekgonin, so wird racemisches Ekgonin durch Alkalilauge in das von Willstätter und Bode beschriebene r,ψ-Ekgonin umgelagert. Die angenommene[1]) Konfigurationsbeziehung und Analogie mit Tropin und ψ-Tropin findet dadurch Bestätigung.

3,4 g öliger Ekgoninmethylester wurden mit 12 g 33proz. Kalilauge 24 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann neutralisierten wir die Lösung mit Salzsäure, klärten sie mit Kohle und dampften im Vakuum ein. Die organische Substanz wurde dem Salzrückstand durch Auskochen mit Holzgeist entzogen und nach nochmaligem Verdampfen, das zum vollständigen Entwässern nötig war, durch eintägiges Kochen mit 10prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure verestert. Aus der ätherischen Lösung des gebildeten Esters schieden sich 2 g kleine farblose Prismen ab, die den Schmelzpunkt 128° (korr.) besaßen und mit r,ψ-Ekgoninmethylester identisch waren. Auch das aus methylalkoholischer Lösung der Komponenten erhaltene Jodmethylat vom Schmelzp. 182° (korr. 185°) und die Benzoylverbindung, die für sich und beim Mischen mit einem nach Willstätter und Bode aus Tropinon dargestellten Präparate bei 80° schmolz, bestätigte die Identität.

r-Cocain, $C_{17}H_{21}O_4N$.

Der ölige Ekgoninester wurde mit der gleichen Menge Benzol verdünnt und mit dem zweiundeinhalbfachen Gewicht von Benzoesäureanhydrid 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Darauf verdünnten wir mit Äther und versetzten die Lösung mit wäßriger Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Congopapier. Die abgetrennte Chlorhydratlösung wurde durch Ausäthern von Benzoesäure befreit und ammoniakalisch gemacht. Dann isolierten wir das Alkaloid mit Äther, worin es leicht

[1]) R. Willstätter und A. Bode, A. 326, 23 (1902) und zwar S. 47.

löslich ist, und erhielten es beim Eindampfen als Sirup, der rasch krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther, worin es sich in der Wärme leicht löst, bildete es gut ausgebildete, flache rhombische Prismen vom Schmelzp. 79 bis 80°. Das neue Racemat stimmt also im Schmelzpunkt mit r,ψ-Cocain überein, aber die Mischprobe ergibt eine Erniedrigung um etwa 20°.

5,417 mg Subst.: 13,315 mg CO_2, 3,245 mg H_2O. — 5,258 mg Subst.: 12,980 mg CO_2, 3,345 mg H_2O. — 10,357 mg Subst.: 0,423 ccm N (20° 755 mm). — 10,578 mg Subst.: 0,431 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{17}H_{21}O_4N$.	Ber. C	67,26		H 6,98		N 4,62	
	Gef. „	67,04	67,32	„ 6,71	7,12	„ 4,62	4,65

Die Krystalle des r-Cocains hat Herr Privatdoz. Dr. H. Steinmetz gemessen und er hat uns durch freundliche Mitteilung der folgenden Beschreibung zu Dank verpflichtet.

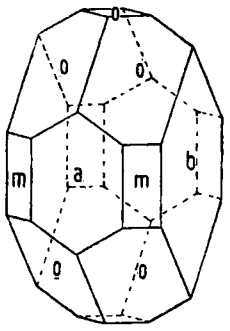


Fig. 3.

d,l-Cocain (Synthetisches Racemat).

Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}6192:1:0{,}6223$ (Fig. 3).

Das aus Äther krystallisierte Präparat zeigte Krystalle mit Durchmesser bis 1 cm und folgenden Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$. Die Krystalle sind meist durch Vorherrschen von b dicktafelig nach dieser Fläche, seltener ist $a > b$; c ist stets klein und fehlt oft ganz, ebenso ist m nicht an allen Krystallen vorhanden. Die Flächenbeschaffenheit ist nicht gut, es bilden sich immer mit vielen Unebenheiten bedeckte Flächen, auch bei langsamem Krystallisieren. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus Einzelablesungen, die bis 1½° nach beiden Seiten vom Mittel abweichen.

	Berechnet	Beobachtet
$m:a = (110):(100) =$	—	*31° 46′
$o:m = (111):(110) =$	—	*40° 14′
$o:a = (111):(100) =$	49° 40′	49° 48′
$o:b = (111):(010) =$	66° 18′	66° 25′

Spaltbarkeit: sehr vollkommen nach b, etwas weniger nach c, deutlich nach a.

Die Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$. Der Winkel der optischen Achsen ist sehr nahe an 90°; daher ist das durch Spaltblättchen von $c\{001\}$ sichtbare Interferenzbild der spitzen Bisektrix von dem durch Spaltblättchen nach $a\{100\}$ sichtbaren der stumpfen Bisektrix kaum zu unterscheiden. Optisch positiv.

Das r-Cocain steht in seinen Eigenschaften dem gewöhn-

lichen Cocain näher als dem sog. Rechtscocain und dem ψ-Racemat. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet beim Umkrystallisieren aus letzterem rhombenförmige Täfelchen, in welchen nach Mitteilung des Herrn F. Müllbauer (Institut d. Hrn. Prof. v. Groth) komplizierte Zwillingsverwachsungen sehr stark doppelbrechender zweiachsiger Krystalle vorliegen. Schmelzp. 187° (korr.).

10,376 mg Subst.: 4,495 mg AgCl.
$C_{17}H_{22}O_4NCl$. Ber. Cl 10,44 Gef. 10,71.

Während die beiden ψ-Basen schwer lösliche, gut krystallisierende Nitrate bilden, ist das r-Cocain-nitrat leicht löslich und fällt aus konz. Lösung ölig aus. Dieselben Unterschiede gegenüber der ψ-Reihe weisen auch das Jodid und das Sublimatdoppelsalz auf. Nur das übermangansaure Salz der neuen Base fällt durch Schwerlöslichkeit auf und ist gut krystallisierend.

Das Jodmethylat ist in Holzgeist schwer löslich, es schmilzt wie l-Cocainjodmethylat bei 169° (korr.) [Schmelzpunkt des d,ψ-Cocainjodmethylats 172° (korr.), der r,ψ-Verbindung 213° (korr.)].

Spaltung des r-Cocains in seine Antipoden.

Das *Bitartrat* stellten wir dar aus synthetischem Alkaloid (3 g) durch Auflösen mit der molekularen Menge (1,5 g) d-Weinsäure in heißem Wasser (20 ccm). Bei langsamem Abkühlen während mehrerer Tage krystallisierte das Salz in rhombischen bisphenoidischen Prismen ($a:b:c = 1{,}5611:1:0{,}7054$) und zwar nur mit holoedrisch ausgebildeten Formen. Das Bitartrat lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser wohlausgebildete Prismen, die bei 114—115° schmolzen und 2 Mole Krystallwasser enthielten.

0,4896 g Subst. verloren über P_2O_5 im Vakuum langsam 7,01 Proz. statt ber. 7,36.

7,276 mg wasserfreie Subst.: 14,650 mg CO_2, 3,946 mg H_2O.
$C_{21}H_{27}O_{10}N$. Ber. C 55,59 H 6,00
Gef. „ 54,92 „ 6,07.

Das für den optischen Vergleich aus natürlichem l-Cocain dargestellte Bitartrat zeigte die gleiche Krystallform und denselben Schmelzpunkt.

Bitartrat aus synthetischem Cocain ($2H_2O$ enth.).

1,0010 g in 21,06 g wässeriger Lösung, d = 1,011, l = 2, $\alpha_D^{20} = -3^\circ 52'$, $[\alpha]_D^{20} = -40{,}3^\circ$.

Bitartrat des natürlichen Cocains.

0,9998 g in 21,18 g wässeriger Lösung, d = 1,011, l = 2, $\alpha_D^{20} = -3^\circ 55'$, $[\alpha]_D^{20} = -41{,}2^\circ$.

Die beiden Präparate zeigen also gleichsinniges und annähernd gleiches Drehungsvermögen.

Das aus synthetischem Racemat vom Schmelzp. 80° gewonnene Bitartrat führten wir in die freie Base über. Sie krystallisierte sehr gut aus Äther und bildete flache Prismen, die für sich allein und im Gemisch mit natürlichem Cocain bei 97—98° schmolzen.

5,349 mg Subst.: 13,265 mg CO_2, 3,430 mg H_2O. — 5,452 mg Subst.: 13,490 mg CO_2, 3,490 mg H_2O. — 5,495 mg Subst.: 0,225 ccm N (13°, 757 mm). — 3,440 mg Subst.: 0,147 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{17}H_{21}O_4N$.	Ber. C 67,26	H 6,94	N 4,62
	Gef. „ 67,61, 67,48	„ 7,17, 7,16	„ 4,87, 4,87.

1,9900 g Base (aus Bitartrat) in 26,6696 g Chloroformlösung, d = 1,463, l = 2, $\alpha = -3^\circ 10'$.

Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D^{20} = -16{,}15^\circ$, während O. Antrick[1]) für natürliches Cocain in Chloroformlösung ermittelt hat:

$$[\alpha]_D^{20} = -16{,}412^\circ + 0{,}00585\,p \quad (p = 10 \text{ bis } 25).$$

Das aus der alkoholischen Lösung des Alkaloids mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure gefällte Salz besaß den richtigen[2]) Schmelzp. 192°.

Da sich die noch unbekannte, für die pharmakologische Prüfung wichtige d-Base aus der Mutterlauge von l-Cocain-d-Bitartrat nicht genügend rein gewinnen ließ, isolierten wir den Antipoden dieses Salzes mit Hilfe von l-Weinsäure, die wir aus Traubensäure mit Cinchonin darstellten. 5,6 g d,l-Base mit 2,8 g l-Weinsäure in 18 g Wasser unter Erwärmen gelöst, lieferten beim Erkalten 5,1 g, nach Umkrystallisieren 4,0 g d-Cocain-l-Bitartrat vom Schmelzp. 112°.

4,410 mg Subst.: verloren im Vakuum 0,329 mg H_2O. — 7,419 mg Subst. (wasserhaltig): 13,925 mg CO_2, 4,300 mg H_2O.

---

[1]) B. 20, 310 (1887) und zwar S. 321.

[2]) Der im Deutschen Arzneibuch (5. Aufl., S. 120) angegebene Schmelzpunkt ist unrichtig. Daß im Rothschen Apparate etwa 185° gefunden wird, beruht auf Zersetzung der Substanz bei dem zu langsamen Erhitzen.

$C_{21}H_{27}O_{10}N.2H_2O$. Ber. H_2O 7,36 C 51,50 H 6,38
Gef. „ 7,46 „ 51,21 „ 6,49

0,9896 g in Wasser zu 19,674 g gelöst, d = 1,014, l = 2, $\alpha = 4^\circ 10'$, $[\alpha]_D^{20} = +40{,}85$.

Die aus diesem Salze isolierte Base krystallisierte aus Äther in schönen monoklinen Prismen vom Schmelzp. 98°.

3,329 mg Subst.: 8,260 mg CO_2, 2,085 mg H_2O. — 5,450 mg Subst.: 13,395 mg CO_2, 3,412 mg H_2O.

$C_{17}H_{21}O_4N$. Ber. C 67,26 H 6,94
Gef. „ 67,47, 67,06 „ 6,99, 7,01

3,0026 g d-Cocain in Chloroform zu 30,092 g gelöst, d = 1,457, l = 2, $\alpha = +4^\circ 36'$, $[\alpha]_D^{20} = +15{,}82^\circ$.

Krystallograph. Unters. d. Herrn Privatdoz. Dr. H. Steinmetz.

d- und l-Cocain, synthetisch und natürlich.

Monoklin sphenoidisch, $a : b : c = 0{,}8551 : 1 : 1{,}0248$; $\beta = 106^\circ 56'$.

In Groths Chem. Krystallographie [V, S. 887 (1919)] ist das nach den Messungen von Tschermak von Steinmetz berechnete Achsenverhältnis angegeben. Da sich an den neuerdings dargestellten Krystallisationen von synthetischem l- wie d-Cocain eine vorzügliche Übereinstimmung der Werte ergab, war eine Neuberechnung der Elemente geboten, zumal der Wert von β gegen die älteren Messungen erheblich abwich.

Wie die folgende Übersicht zeigt, ergibt sich vollkommene Identität von synthetischem und natürlichem Cocain.

Natürliches l-Cocain: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

Tschermak hat an Stelle von $\{11\bar{1}\}$ die Form $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ angegeben. Hierin scheint aber ein Irrtum vorzuliegen; weder an den vorgelegten, noch an den daraus umkrystallisierten Präparaten wurde diese Form beobachtet, dagegen das charakteristische Sphenoid am d-Cocain.

Synthetisches l Cocain: ebenso (Fig. 4).

Synthetisches d-Cocain: ebenso (Fig. 5) a, c, ϱ, q, $\varkappa$, ω' $\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

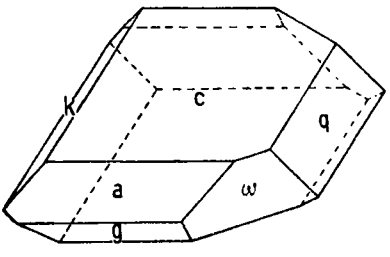


Fig. 4.

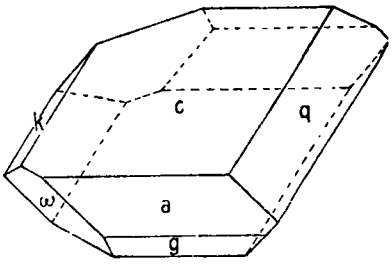


Fig. 5.

Der Habitus der aus Alkohol erhaltenen Krystalle ist meist tafelig nach c, in der Regel etwas parallel der b-Achse verlängert. Aus Petrol-

äther erhält man sehr lange linealförmige Prismen von c vorherrschend mit a und ϱ, an den Enden nur q und $\varkappa$.

	Berechnet	Beobachtet (Steinmetz)		Beobachtet (Tschermak)	
		l-Σ	d-Σ	l-nat.	d-nat.
$a : c = (100) : (001) =$	—	*73° 04′		—	73° 50′
$\varrho : c = (\bar{1}01) : (001) =$	—	*60° 25′		—	60° 30′
$q : c = (011) : (001) =$	—	*44° 26′		—	44° 44′
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01) =$	69° 21′	69° 25′	69° 30′	69° 25′	—
$q : a = (011) : (100) =$	78° 0′	78° 08′	77° 58′	—	—
$\omega : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$	56° 29′	56° 30′	56° 34′	—	—
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) =$	66° 40′	66° 35′	66° 28′	66° 39′	66° 50′
$\omega : \varrho = (\bar{1}11) : (\bar{1}01) =$	36° 38′	36° 34′	36° 32′	36° 44′	36° 37′
$\omega : q = (\bar{1}11) : (011) =$	45° 31′	45° 43′	45° 40′	—	45° 48′

An Stelle von ω ist beim d-Cocain sinngemäß ω' zu setzen.

Alle Präparate zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach {001}.

Die Ebene der optischen Achsen ist $\perp$ zur Symmetrieebene. Die stumpfe Bisektrix liegt im stumpfen Winkel β, ca. 40° mit der a-Achse einschließend.

Die Ätzfiguren (Fig. 6) auf {001}, {100} und {$\bar{1}$01} sind auf den Krystallen der optisch entgegengesetzten Körper spiegelbildlich gleich; am deutlichsten sind die mit Alkohol auf den Spaltflächen {001} zu erhaltenden

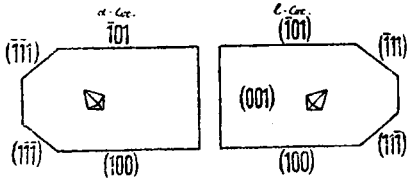


Fig. 6.

r-Ekgonin, $C_9H_{15}O_3N$.

In der Untersuchung von R. Willstätter und A. Bode war das aus Tropinonnatrium mit Kohlendioxyd gebildete rohe Natriumsalz der Tropinoncarbonsäure das Ausgangsmaterial für die partielle Synthese von r,ψ-Cocain. Neben dem ψ-Ekgonin wurde ein Isomeres beobachtet, aus dem Willstätter und Bode durch Erhitzen mit Salzsäure ψ-Tropin isolieren konnten. Deshalb wurde dem Nebenprodukt die Konstitution einer ψ-Tropin-O-carbonsäure zugeschrieben.[1]) Diese Angaben enthielten Fehler, die berichtigt werden müssen. Es wäre wohl voreilig zu be-

[1]) A. **326**, 42 (1902) und zwar S. 44 und 54.

haupten, daß die ψ-Tropin-O-carbonsäure nicht existiere, allein den Angaben über die isolierte Verbindung, und besonders der Beschreibung der Krystalle, auch des Chlorhydrats, liegt nicht eine Verbindung von der Konstitution der O-carbonsäure zugrunde, sondern sie gilt für das isolierte Racemat des gewöhnlichen Ekgonins, das also Willstätter und Bode schon in Händen hatten. Wenn eine leicht zersetzliche, ψ-Tropin liefernde O-Carbonsäure gebildet wurde, so war doch auch d,l-Ekgonin ein Bestandteil der Reduktionsprodukte und dieses ist bei der Abscheidung als schwer lösliches Chlorhydrat und bei der Entfernung des Chlorwasserstoffs mit Silberoxyd als Trihydrat isoliert worden. Es entstehen also d,l-ψ-Ekgonin und d,l-Ekgonin nach der angegebenen Methode aus Tropinon.

Die Hydrolyse unseres d,l-Cocains oder des entsprechenden Ekgoninmethylesters führten wir durch Stehenlassen mit Barytwasser bei Zimmertemperatur während einer Woche aus. Nach genauer Ausfällung des Bariums mit Schwefelsäure dampften wir die Lösung mehrmals mit Alkohol ab und krystallisierten den Rückstand wiederholt aus 90prozent. Alkohol um. Das Ekgonin ist in kaltem Alkohol viel schwerer löslich als in warmem; es krystallisierte mit 3 Molen Wasser in glänzenden sechsseitigen Tafeln, die nach der Untersuchung des Herrn Dr. H. Steinmetz monoklin prismatisch sind und identisch mit den von ihm vor zwanzig Jahren gemessener des *Trihydrats.*[1])

Die wasserhaltige Substanz schmilzt unscharf zwischen 93 und 118°, wird wieder fest und schmilzt nochmals und unter Zersetzung bei etwa 212° (rasch erhitzt), bei langsamem Erhitzen schon bei etwa 203°.

0,0748 g Subst. verloren über P_2O_5 0,0172 g.
$C_9H_{15}O_3N.3H_2O$. Ber. $3H_2O$ 22,60 Gef. 22,99.

Von den Salzen ist besonders charakteristisch das *Halbchlorhydrat* $(C_9H_{15}O_3N)_2HCl$, das in Äthyl- und Methylalkohol sehr schwer löslich ist und wasserfrei in Täfelchen vom Schmelzpunkt 247° (unter Zers.) krystallisiert.

7,898 mg Subst.: 15,290 mg CO_2, 5,470 mg H_2O. — 19,687 mg Subst.: 7,040 mg AgCl. — 8,692 mg Subst.: 3,105 mg AgCl.
$C_{18}H_{31}O_6N_2Cl$. Ber. C 53,02 H 7,67 Cl 8,71
Gef. „ 52,80 „ 7,75 „ 8,85, 8,84.

[1]) A. a. O., S. 55.

Das goldchlorwasserstoffsaure Salz bildete beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser kreuzweise gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 205°.[1])

Drittes racemisches Ekgonin (cistransisomere Tropanol-carbonsäure).

Bei der Reduktion des Tropinoncarbonsäureesters waren der krystallisierende ψ-Ekgoninester und der ölige Ekgoninester, dessen Chlorhydrat gut krystallisiert, von Nebenprodukten begleitet, die in ihrer Menge und Zusammensetzung wechselten. Es gelang, durch Hydrolyse mit Wasser daraus ein weiteres racemisches Ekgonin zu isolieren, ein geometrisch-Isomeres der beiden bekannten Racemate, das sich von ihnen in der Lage des Carboxyls unterscheidet.

Das neue Ekgonin krystallisiert aus Wasser auf Zusatz von Alkohol oder aus heißem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in schönen zentimetergroßen Prismen, die 2 Mole Krystallwasser enthalten und bei 110° unter Wasserverlust schmelzen; die Substanz erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt abermals bei 225° (229° korr.) unter Aufschäumen. Die Verbindung zeigt die den Ekgoninen zukommende Beständigkeit gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung.

Für die Bestimmungen 1., 3., 6., 7. dienten Proben aus einer, für 2., 4., 5. und 8. aus einer anderen Darstellung.

1. 6,326 mg Subst. verloren bei 110° über P_2O_5 1,082 mg. — 2. 3,722 mg Subst. verloren 0,597 mg. — 3. 5,310 mg Subst.: 9,480 mg CO_2, 4,190 mg H_2O. — 4. 2,186 mg Subst.: 3,920 mg CO_2, 1,710 mg H_2O. — 5. 3,022 mg Subst.: 5,400 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 6. 10,755 mg Subst.: 0,6027 ccm N (14°, 746 mm). — 7. 6,135 mg Subst.: 0,288 ccm N (19°, 746 mm). — 8. 3,693 mg Subst.: 0,223 ccm N (21°, 755 mm).

$C_9H_{15}O_2N.2H_2O$.

Ber.	$2H_2O$ 16,29	C 48,82	H 8,65	N 6,63
Gef.	„ 17,10, 16,04	C 48,71, 48,90, 48,73	H 8,83, 8,78, 8,96	N 6,69, 6,63, 6,96.

Die Krystalle, die von den Formen der bekannten Ekgonine ganz verschieden sind, hat Herr F. Müllbauer im Grothschen Institut gemessen: wir verdanken ihm folgende Angaben.

[1]) Bei einem Präparate beobachteten wir den Schmelzp. 175°, der mit der Angabe für das Chloraurat von Willstätter und Bode (174—176°) übereinstimmt.

Drittes r-Ekgonin (mit $2H_2O$ kryst.).

Triklin pedial. Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}2494:1:\ldots$. Achsenwinkel: $\alpha = 58°\,50'$; $\beta = 122°\,7'$; $\gamma = 113°\,2'$.

Kombination der vorliegenden nach der c-Achse prismatischen Krystalle $\{001\}\{100\}\{\bar{1}10\}\{010\}\{\bar{1}00\}\{0\bar{1}0\}\{1\bar{1}0\}$. Unter den Krystallen befinden sich einzelne mit spiegelbildlich entgegengesetzter Ausbildung (Fig. 7 und 8).

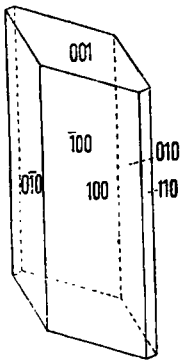


Fig. 7.

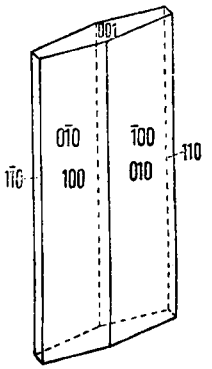


Fig. 8.

$(100):(001) =$	—	* 80° 47′
$(100):(010) =$	—	* 65° 17′ 33″
$(010):(001) =$	—	*113° 24′
$(0\bar{1}0):(\bar{1}10) =$	—	* 44° 40′ 45″
$(\bar{1}10):(\bar{1}00) =$	—	69° 55′
$(\bar{1}00):(001) =$	99° 13′	99° 14′
$(0\bar{1}0):(001) =$	66° 46′	66° 26′

Vollkommene Spaltbarkeit nach (100) bzw. $(\bar{1}00)$; auf (010) und $(0\bar{1}0)$ Austritt je einer optischen Achse; die stumpfe Bisektrix tritt bei den sehr stark doppelbrechenden Krystallen zum Teil auf (010) und $(0\bar{1}0)$ aus. Auslöschungsschiefe auf (010) und $(0\bar{1}0)$ etwa 1°.

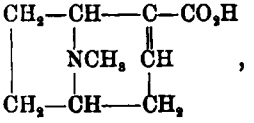
Das Chlorhydrat ($C_9H_{15}O_3N.HCl.H_2O$) ist in Alkohol sehr schwer löslich; kompakte Kryställchen vom Schmelzp. 230—233°.

Das neue Ekgonin erleidet beim Kochen mit konz. Alkalien nicht Isomerisation, sondern Wasserabspaltung; dabei entsteht ebenso wie beim Behandeln mit Eisessig-Chlorwasserstoff ein neues Anhydroekgonin, nämlich das racemische. Das nämliche *r-Anhydroekgonin* erhalten wir auch aus d,l-Ekgonin bei der Einwirkung von Eisessig-Chlorwasserstoff in der Hitze und, allerdings schwieriger, ebenso aus d,l-ψ-Ekgonin. Es bildet ein gut krystallisiertes Perbromid und Perjodid und es entfärbt Permangansäure in schwefelsaurer Lösung sofort; bei der kata-

Übersicht über die beiden racemischen und die zugehörigen optisch aktiven Cocaine.
(Die Schmelzpunkte sind korrigiert.)

	Natürl. Cocain (l-Cocain)	Synthet. d,l-Cocain	Synthet. d,l-ψ-Cocain	Natürl. Rechtscocain (d,ψ-Cocain)
Cocainbase	Schmelzp. 98° Monokline sphenoidische Prismen und Tafeln	Schmelzp. 79—80° Rhombische bipyramidale Prismen	Schmelzp. 81,5° Monokline sphenoidische Tafeln	Schmelzp. 43—45° bzw. 46—47° strahlig-prismatisch
Cocainchlorhydrat	Schmelzp. 192° rhombische bisphenoidische Tafeln	Schmelzp. 187° rhombenförmige Zwillingsverwachsungen	Schmelzp. 205—206° rhombenförmige Täfelchen	Schmelzp. 205° Nadeln und langgezogene Blätter
Andere Salze	Nitrat und Jodid leicht lösl. $HgCl_2$-Doppelsalz schwer lösl.	Nitrat, Jodid und $HgCl_2$-Doppelsalz aus konz. Lös. ölig ausfallend	Nitrat und Jodid schwer lösl. $HgCl_2$-Doppelsalz schwer lösl.	Nitrat und Jodid schwer lösl. $HgCl_2$-Doppelsalz schwer lösl.
Jodmethylat	Schmelzp. 169°	Schmelzp. 169°	Schmelzp. 213°	Schmelzp. 172°
Ekgoninmethylester	Öl vom Siedep. 177° (15 mm), HCl-Salz: mit $1H_2O$ kryst., bei 212° u. Zers. schm.	Ölig. HCl-Salz: Schmelzp. 195°	Prismen vom Schmelzp. 128°	Prismen vom Schmelzp. 116°. HCl-Salz: Schmelzp. 206°
Jodmethylat desselben	Schmelzp. 164°, leicht löslich in Holzg. Durch Alkalien leicht gespalten.	Stäbchen vom Schmelzpunkt 162°, leicht lösl. in Holzg.	Derbe Nadeln vom Schmelzp. 185°, schwer lösl. in Holzg. Durch Alkalien schwer gespalten.	Blättchen vom Schmelzpunkt 213°, schwer lösl. in Holzg.
Ekgonin	Schmelzp. 198° unt. Zers. Monokline sphenoid. Prismen, $1H_2O$ enth.	Wasserhalt. bei 93—118°, wasserfrei bei 212° unt. Zers. schm. Monokline sechsseitige Tafeln mit $3H_2O$	Schmelzp. 251° unt. Zers. Monokline vierseit. Prismen, wasserfrei	257, 264° unt. Zers. Monokline sphenoid. Prismen und Tafeln, wasserfrei

lytischen Hydrierung nimmt es die molekulare Menge Wasserstoff auf. Dieses r-Anhydroekgonin, dessen Doppelbindung sich nach R. Willstätter und M. Bommer[1]) sowie nach J. Gadamer und C. John[2]) in Δ^1 befindet:



ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; es krystallisiert mit 1 Mol. H_2O und schmilzt, zuvor sinternd, bei 226—230° unter Zersetzung. Das Methylesterjodmethylat schmilzt bei 180°.

19,540 mg Subst. verloren bei 120° 1,980 mg.
$C_9H_{15}O_2N.H_2O$. Ber. H_2O 9,72 Gef. 10,13.

2,805 mg wasserfreie Subst.: 6,650 mg CO_2, 1,960 mg H_2O. — 10,146 mg Subst.: 0,726 ccm N (24°, 763 mm).

$C_9H_{13}O_2N$.	Ber. C 64,59	H 7,85	N 8,38
	Gef. „ 64,66	„ 7,82	„ 8,25

[1]) A. **422**, 15 (1918/21) und zwar S. 22.
[2]) Ar. **259**, 227 (1921/22).

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

Über den Verlauf von Anlagerungen an Verbindungen mit einer gehäuften Konjugation;

von *K. v. Auwers.*

I. Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Sorbinsäuren und verwandte Verbindungen;

von *K. v. Auwers* und *J. Heyna.*

(Eingelaufen am 13. August 1923.)

Nach Thieles bekannter Theorie von der Affinitätsverteilung in konjugierten Systemen sollen diese normalerweise Addenden in 1,4-Stellung anlagern. Ausnahmen von dieser Regel suchte Thiele durch besondere Annahmen zu erklären. Aber die Ausnahmen mehrten sich, und so ist denn von verschiedenen Seiten scharfe Kritik an Thieles Anschauungen geübt worden. Es kann hier nicht im einzelnen auf die Erklärungsversuche der einzelnen Forscher für den verschiedenen Verlauf von Anlagerungen an konjugierte Systeme eingegangen werden[1]); nur so viel sei bemerkt, daß sich mit mancherlei Abschwächungen und Übergängen im wesentlichen zwei Grundgedanken gegenüber stehen: nach der einen Ansicht, die hauptsächlich Thiele vertritt, ist die Valenzverteilung in der ursprünglichen Verbindung ausschlaggebend für die Art der Anlagerung; nach der anderen, die vor allem Hinrichsen theoretisch und experimentell zu stützen gesucht hat, hängt der Verlauf der Anlagerung in erster Linie von der Natur sowohl der im Molekül bereits vorhandenen, wie der hinzutretenden Atome und Atomgruppen ab.

Restlos vermag keine der zahlreichen, bisher aufgestellten Hypothesen alle Anlagerungen an Konjugationen zu erklären, jedoch läßt sich nicht verkennen, daß in einer Reihe von Fällen die Hinrichsenschen Anschauungen den Tatsachen besser

[1]) Ein kritischer Überblick findet sich in der Dissertation von J. Heyna, Marburg 1922.

gerecht werden als die meisten anderen. Bei der theoretischen Bedeutung der Frage schien es der Mühe wert, an neuem Material die Theorien von Thiele und Hinrichsen nebeneinander zu prüfen. Dabei war es erwünscht, diese Versuche an möglichst einfachen Verbindungen anzustellen, denn die meisten bisher für diese Zwecke verwendeten Körper sind aromatische Substanzen von mehr oder weniger kompliziertem Bau; nur vereinzelte rein aliphatische Verbindungen sind bisher nach dieser Richtung untersucht worden.

Insbesondere ist wenig über den Verlauf von Anlagerungsreaktionen an acyklische Substanzen mit einer *gehäuften Konjugation* bekannt. Wir haben daher das Studium derartiger Verbindungen begonnen und uns zunächst mit den leicht zugänglichen rein aliphatischen Säuren der Form

$$R.CH:CH.CH:CH.CO_2H$$

und deren Derivaten beschäftigt.

Über die Anlagerung von *Wasserstoff* an diese Säuren lag bereits eine Anzahl von Beobachtungen vor. Am bekanntesten ist die Entstehung der *Δ^2-Hexensäure* aus der *Sorbinsäure*, der *Δ^2-Dihydro-muconsäure* aus der *Muconsäure* und der *Δ^2-Pentensäure* aus der *Vinyl-akrylsäure*. In allen diesen Fällen trifft die Thielesche Regel zu, denn die Dihydrosäuren stellen, wie bereits Thiele[1]) dargelegt hat, die Produkte einer 1,6-Anlagerung von Wasserstoff dar.

Dagegen war die Struktur der Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 Molekül Brom an jene zweifach ungesättigten Säuren entstehen, noch unaufgeklärt. Eine Addition in 1,6-Stellung kam wegen der geringen Affinität des Broms zum Sauerstoff nicht in Frage, dagegen waren — wenn man den α-Kohlenstoff mit 1 beziffert — eine 1,2-, 1,4- und 3,4-Anlagerung denkbar.

I. $R-CH=CH-CHBr-CHBr-CO_2H$,
II. $R-CHBr-CH=CH-CHBr-CO_2H$,
III. $R-CHBr-CHBr-CH=CH-CO_2H$.

Als ersten Vertreter dieser Körpergruppe haben wir das von Kachel und Fittig[2]) dargestellte *Sorbinsäure-dibromid*, und zwar die feste, bei 94° schmelzende Modifikation, genauer untersucht.

---

[1]) A. **306**, 102 (1899). [2]) A. **168**, 287 (1873).

Die geringe Beständigkeit dieses Körpers, namentlich seine große Empfindlichkeit gegen Alkalien und seine Neigung, das angelagerte Brom wieder abzuspalten, ließen von vornherein einen Erfolg nur bei Anwendung der Oxydationsmethode mit Ozon erhoffen. Doch waren auch hier wegen der voraussichtlichen Veränderlichkeit der primär aus Ozoniden entstehenden Spaltprodukte Schwierigkeiten zu erwarten.

Ein nach Schema I gebautes Dibromid ($R=CH_3$) sollte als normale Oxydationsprodukte *Acetaldehyd* und den *Halbaldehyd* einer *Dibrombernsteinsäure* liefern, doch war mit dem Übergang der letzteren Substanz in den *Halbaldehyd* der *Brom-fumar-* oder *Brom-maleinsäure* zu rechnen:

$$CHO.CHBr.CHBr.CO_2H \longrightarrow CHO.CH:CBr.CO_2H$$

oder

$$CHO.CBr:CH.CO_2H,$$

eine Substanz, der weitere Umwandlungen zuzutrauen waren.

Im zweiten Fall sollten *α-Brom-propionaldehyd* und der *Halbaldehyd* der *Brom-malonsäure* als primäre Spaltprodukte auftreten. Von diesen Verbindungen ist die erste eine leicht veränderliche Substanz: von der zweiten war vorauszusehen, daß sie sich sofort unter Abspaltung von Kohlendioxyd in den *Brom-acetaldehyd* verwandeln würde.

Aus einem Dibromid von der dritten Art endlich mußten *α,β-Dibrombuttersäurealdehyd* und *Glyoxylsäure* entstehen, von denen der erstere in Bromwasserstoff und α-Brom-crotonaldehyd, $CH_3.CH:CBr.CHO$, zerfallen konnte.

Überdies war damit zu rechnen, daß in allen Fällen an Stelle der erwarteten Aldehyde entsprechende *Säuren* auftreten konnten.

Um zu ermitteln, auf welche Weise kleine Mengen der möglicherweise in Betracht kommenden Spaltprodukte am sichersten nachgewiesen werden können, stellte man eine Reihe von Vorversuchen mit den verschiedenen gebromten Aldehyden an. Es ergab sich dabei, daß *Bromacetaldehyd* schon in der Kälte beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von überschüssigem Semicarbazid das schwer lösliche und kaum schmelzende *Disemicarbazon* des *Glyoxals* liefert. Aus *α-Brompropionaldehyd* entsteht je nach den Versuchsbedingungen entweder das *Semicarbazon* des *Acetols*, $CH_3.C.(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.OH$,

vom Schmelzp. 195° oder das *Disemicarbazon* des *Methyl-glyoxals*, das bei ungefähr 256° schmilzt. Auch diese Körper sind in Wasser schwer löslich. Der *α,β-Dibrom-butyraldehyd* ist so unbeständig, daß er durch Behandlung mit einer wäßrigen Semicarbazidlösung in das *Semicarbazon* des *α-Brom-crotonaldehyds* verwandelt wird. Diese Substanz ist im Gegensatz zu anderen Derivaten des Brom-crotonaldehyd, z. B. dem Oxim und Phenylhydrazon, recht beständig und eignet sich aus diesem Grund und wegen ihrer geringen Löslichkeit am besten zum Nachweis jenes Aldehyds.

Die *Anlagerung von Ozon* wurde in allen Fällen so vorgenommen, daß man durch eine Lösung des betreffenden Körpers in trocknem Chloroform unter starker Kühlung schwachprozentiges Ozon leitete; die Zeitdauer des Durchleitens mußte von Fall zu Fall ausprobiert werden. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgesaugt war, hinterblieben die *Ozonide* als dicke Öle oder zähe Massen, die sich zum Teil schon bei der Berührung mit kaltem Wasser zu zersetzen begannen. Zum Schluß wurde regelmäßig erwärmt; auch setzte man, wo es erforderlich schien, etwas Kaliumacetat hinzu, um z. B. die Umwandlung des Dibrombuttersäurealdehyds in Brom-crotonaldehyd zu erleichtern.

Aus dem Dibromid der Sorbinsäure wurde auf diese Weise in guter Ausbeute das Semicarbazon des *α-Brom-crotonaldehyds* erhalten; von den anderen genannten Semicarbazonen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht hätten übersehen werden können, war keines entstanden. Die Anlagerung von Brom an Sorbinsäure erfolgt also in *3,4-Stellung*. Das zweite Spaltprodukt, die *Glyoxylsäure* oder die aus ihr leicht entstehende *Oxalsäure*, haben wir nicht in reiner Form isolieren können, denn eine Analyse des erhaltenen, in Essigsäure schwer löslichen Calciumsalzes deutete auf ein Gemisch verschiedener Säuren hin.

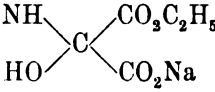
Mit dem eben gezogenen Schluß, daß das Dibromid der Sorbinsäure die *3,4-Dibrom-Δ^1-hexensäure*, $CH_3.CHBr.CHBr.CH:CH.CO_2H$, ist, steht das Verhalten der Substanz bei der Reduktion scheinbar in Widerspruch, denn bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht aus ihr nicht die Δ^1-Hexensäure, sondern *Hydrosorbinsäure*, d. h. die Δ^2-Verbindung. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß die Hydrosorbinsäure nicht das unmittelbare Reduktionsprodukt des Dibromids darstellt, sondern aus intermediär gebildeter *Sorbinsäure* durch Anlagerung von Wasserstoff hervorgeht. Denn Kachel und Fittig[1]) haben beobachtet, daß auch das *Tetrabromid* der Sorbinsäure durch nascierenden Wasserstoff

[1]) A. **168**, 284 (1873).

Digitized by Google

nicht zu Capronsäure reduziert wird, sondern daß bei dieser Reaktion nebeneinander Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure entstehen, also zunächst offenbar Sorbinsäure zurückgebildet wird. Ebenso erhielt Fittig[1]) bei der Reduktion der durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Hydrosorbinsäure entstandenen *Brom-capronsäure* nicht glatt Capronsäure, sondern neben ihr Hydrosorbinsäure.

Bestätigt wurde das Ergebnis der Spaltung des Sorbinsäure-dibromids durch die entsprechend durchgeführte Oxydation und Spaltung seines *Äthylesters*, denn dessen Ozonid lieferte bei der Zersetzung durch Wasser in glatter Reaktion ebenfalls *α-Brom-crotonaldeyd.*

Nach diesen Versuchen war von vornherein zu erwarten, daß auch der *Crotonyliden-malonsäure-diäthylester*, $CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(CO_2C_2H_5)_2$, Brom in 3,4-Stellung anlagern werde, denn der Zutritt eines zweiten negativen Substituenten am Kohlenstoffatom 1 mußte die Abneigung des Broms, sich an dieses Atom zu begeben, noch verstärken. Der Verlauf der Reaktion entsprach dieser Erwartung. Zwar verharzte in diesem Fall aus unbekannten Gründen das bromhaltige Spaltprodukt so stark, daß man auf die Gewinnung des Semicarbazons vom Bromcrotonaldehyd verzichten mußte; dafür konnte man hier ohne Schwierigkeit das andere Spaltstück des Ozonids fassen. Bei dem einen Versuch erhielt man nämlich den *Mesoxalsäurediäthylester* in Gestalt seines gut krystallisierenden, in Wasser leicht löslichen *Semicarbazons* vom Schmelzp. 55—56°. Bei einem anderen entstand eine schwer lösliche Substanz vom Schmelzp. 242°, die das *Natriumsalz eines wasserhaltigen Semicarbazons des sauren Mesoxalsäureäthylesters*,  , darstellte.

Daß das Wasser kein Krystallwasser ist, sondern in der angenommenen Form gebunden ist, darf bei der bekannten Neigung der Mesoxalsäure und ihrer Derivate zur Bildung von Verbindungen, die sich von der Hydratform $C(OH)_2(CO_2H)_2$ ableiten, als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

Da die Zusammensetzung des Körpers etwas ungewöhnlich ist, war die Darstellung eines Vergleichspräparates erwünscht, die durch Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat und Na-

[1]) A. 200, 48 (1880).

Digitized by Google

triumacetat auf Mesoxalsäureester, der mit Salzsäure vorbehandelt war, ohne Schwierigkeit gelang.

Um zu prüfen, ob durch den Eintritt positiver Substituenten in das Molekül der Sorbinsäure an der Art der Anlagerung von Wasserstoff und Brom etwas geändert wird, stellte man eine Reihe *alkylierter Sorbinsäuren* dar. In allen Fällen wandte man hierbei das Reformatskysche Verfahren in der von Wallach verbesserten Form an, d. h. man kondensierte passende Aldehyde und Ketone durch Zink in Gegenwart von Benzol mit α-Bromfettsäureestern.

Diese Reaktion stellt selber ein Anlagerungsproblem dar, denn da sich nach den Untersuchungen von Kohler Grignardsche Reagentien in zweifacher Weise an das konjugierte System C=C—C=O anlagern können:

$$C{=}C{-}C{<}\begin{matrix}R\\O.MgX\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C{-}C{=}C{-}O{-}\\ \dot{R} \qquad\quad \dot{M}gX\end{matrix},$$

ist es theoretisch denkbar, daß die im Grunde mit dem Grignardschen Verfahren verwandte Reformatskysche Synthese sich auch in entsprechend verschieden gerichteter Weise abspielen kann.

Bei unseren Versuchen kamen auf der einen Seite Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methyl-äthyl-akrolein, Äthyliden-aceton und Mesityloxyd, auf der anderen α-Brompropionsäureester und α-Brombuttersäureester zur Verwendung. Fast ausnahmslos verliefen die Umsetzungen glatt, und zwar im Sinne der normalen Addition an die Carbonylgruppe unter Bildung der erwarteten ungesättigten Oxysäuren.

Die von uns dargestellten alkylierten Sorbinsäuren waren zum größten Teil schon bekannt, doch haben wir die *α-Methyl-* und *α-Äthyl-sorbinsäure* in reinerem Zustand erhalten als die Entdecker dieser Säuren.

Auch die *γ-Methyl-sorbinsäure*, deren Reindarstellung Doebner und Weißenborn[1]) nicht gelang, konnten wir durch Verwendung von sorgfältig gereinigtem Tiglinaldehyd rein gewinnen. Sie schmilzt bei 94—95°. Dagegen haben wir uns vergeblich bemüht, reine *β-Methyl-sorbinsäure* aus Äthyliden-aceton und Bromessigester zu bereiten.

Von sämtlichen alkylierten Sorbinsäuren wurden die *Äthylester* dargestellt und *spektrochemisch* untersucht, um die Normalwerte der spezifischen Exaltationen derartiger Substanzen sicherer zu bestimmen als dies bisher

[1]) B. 35, 1148 (1902).

Digitized by Google

möglich war. Über diese Beobachtungen ist an anderer Stelle berichtet worden.[1])

Die *Reduktion* dieser Säuren mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung führte in allen Fällen zu Δ^2-Säuren, wie nach den bereits früher untersuchten Beispielen mit Sicherheit zu erwarten war. Die Konstitution der Reduktionsprodukte wurde, wo es noch notwendig war, durch oxydative Spaltung, teils mit Ozon, teils mit Kaliumpermanganat, festgestellt. In allen Fällen wurden die zu erwartenden Spaltprodukte erhalten, beispielsweise aus der γ-Methyl-Δ^2-hexensäure, $CH_3.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.CO_2H$, *Methyl-äthyl-keton*; aus der *α-Äthyl-Δ^2-hexensäure*, $CH_3.CH_2.CH:CH.CH(C_2H_5).CO_2H$, *Propionaldehyd* und *n-Butyraldehyd*, letzterer durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem primär gebildeten Halbaldehyd der Äthylmalonsäure. Einzelheiten über den Nachweis der verschiedenen Spaltstücke finden sich im experimentellen Teil.

Da diese Δ^2-Säuren sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, bot ihre *spektrochemische Untersuchung* keine Schwierigkeiten. Als Verbindungen ohne Konjugation sind diese Säuren *optisch normal* und unterscheiden sich dadurch scharf von den isomeren Δ^1-Isomeren.

Gut krystallisierte, einheitliche *Dibromide* wurden nur von der *α-Methyl-* und *α-Äthyl-sorbinsäure* gewonnen; die Derivate der γ-Methyl- und der β,δ-Dimethylsäure blieben ölig oder erstarrten erst nach Wochen zu zähen Massen, die keine Gewähr für Einheitlichkeit boten. Wir haben daher nur die ersten beiden Bromide mit Ozon behandelt. Aus beiden entstand bei der Spaltung mit Ozon in befriedigender Menge *α-Brom-crotonaldehyd*, die Anlagerung von Brom hatte also auch bei diesen Substanzen in 3,4-Stellung stattgefunden. Die zweiten Spaltprodukte: Brenztraubensäure und α-Ketobuttersäure konnten nicht aufgefunden werden. Da solche Ketosäuren leicht weitere Umwandlungen erleiden, und nach den Untersuchungen von Harries die Anlagerung von Ozon sowohl, wie die Zersetzung der einzelnen Produkte in verschiedener Weise vor sich gehen kann, ist das Fehlen jener Ketosäuren unter den Reaktionsdrodukten nicht auffallend. Versuche über den möglichen Verlauf der ganzen Umsetzung haben wir in Anbetracht der Kostspieligkeit

[1]) J. pr. [2] **105**, 361 (1923).

Digitized by Google

des Materials nicht angestellt, zumal die reichliche Bildung von α-Brom-crotonaldehyd ein genügender Beweis für die Struktur der gebromten Säuren ist.

Unsere Versuche haben somit eindeutig ergeben, daß *Säuren vom Typus der Sorbinsäure Wasserstoff regelmäßig in 1,6-Stellung anlagern, Brom dagegen ebenso regelmäßig in* 3,4- *oder — bei gleicher* Zählung — 5,6-Stellung. Es ist damit erneut bewiesen, daß die Natur der Addenden von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Anlagerung ist, so wie es die Hinrichsensche Theorie verlangt, die freilich ihrerseits die Anlagerung des Wasserstoffs, die im Sinne der Thieleschen Theorie erfolgt, nicht befriedigend zu erklären vermag. Man sieht daraus, daß weder die elektrochemischen Beziehungen noch die Valenzverteilung in der ursprünglichen Verbindung den Additionsvorgang *allein* bestimmen, sondern daß beide Faktoren *zusammen* wirken. Die Liste der in Betracht kommenden Momente ist damit allerdings noch nicht erschöpft, denn die Valenzbeanspruchung der Addenden und die Valenzverteilung im primären — lockeren — Additionsprodukt werden gleichfalls eine Rolle spielen.

Wir beabsichtigen nicht, hier auf diese viel erörterten Fragen weiter einzugehen, zumal eine sichere Entscheidung darüber, ob beispielsweise Wasserstoff oder Brom zunächst molekular oder atomar angelagert werden, zurzeit kaum möglich sein dürfte. Es kommt u. E. zunächst darauf an, weiteres experimentelles Material beizubringen, aus dem sich vielleicht später bestimmte Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen werden. Denn die vorläufig aufgestellten Regeln geben, von mancherlei Ausnahmen durchbrochen, noch kein klares Bild der Verhältnisse.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Sorbinsäure.

Die *Sorbinsäure* wurde in guter Ausbeute nach dem bekannten Doebnerschen Verfahren[1]) aus Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin gewonnen.

Das bereits von A. W. Hofmann[2]) beschriebene *Chlorid* der Säure empfehlen Doebner und Wolff[3]) aus der Säure und Phosphorpentachlorid

[1]) B. **33**, 2140 (1900). [2]) A. **110**, 138 (1859). [3]) B. **34**, 2221 (1901).

Digitized by Google

darzustellen, während Riedel und Schulz[1]) bei dieser Arbeitsweise in den weitaus meisten Fällen Verkohlung des Reaktionsproduktes, manchmal unter Explosion, erlebten. Wir haben mit der Doebnerschen Vorschrift gute Erfahrungen gemacht, haben allerdings nur in kleinem Maßstab — mit etwa 5 g Säure — gearbeitet. Den Siedepunkt des reinen Chlorids fanden wir unter 14 mm Druck bei 78—79°, was gut mit der Angabe von Doebner und Wolff, $Sp._{15} = 78°$, übereinstimmt. Auch die von den genannten Autoren gegebene Beschreibung des *Anilids*, das bei 153—154° schmilzt, können wir in jeder Beziehung bestätigen.

Das *p-Toluid*, das wir durch tropfenweise Zugabe einer absolut ätherischen Lösung des Chlorids zu einer gut gekühlten Lösung von p-Toluidin im gleichen Mittel erhielten, krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 168—169°. Es ist schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leichter in Benzol, leicht in Alkohol. Beim Umkrystallisieren aus heißem verd. Alkohol wird es leicht teilweise verseift.

0,1631 g Subst.: 10,15 ccm N (19°, 744 mm).
$C_{13}H_{15}ON$. Ber. N 7,0 Gef. N 7,0.

p-Nitrobenzylester der Sorbinsäure. Dieser Körper wurde dargestellt, um zu prüfen, ob diese Art von Estern zur Charakterisierung ungesättigter Säuren, insbesondere der auf verschiedenen Wegen gewonnenen flüssigen Reduktionsprodukte der Sorbinsäure geeignet seien.

Mit *p-Nitrobenzylchlorid* setzte sich das in Äther aufgeschlämmte Silbersalz der Säure bei gelindem Erwärmen nicht um; als man aber das entsprechende *Jodid* anwandte, war die Reaktion nach kurzer Zeit vollendet. Nach dem Verjagen des Äthers blieb der Ester als feste Masse zurück und konnte durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol leicht gereinigt werden.

Feine, kleine Nadeln vom Schmelzp. 70—72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwer in Wasser und Petroläther.

0,1780 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 746 mm).
$C_{13}H_{13}ON_4$. Ber. N 5,7 Gef. 5,7.

Reduktion der Sorbinsäure. Die Säure wurde in ähnlicher Weise, wie es Rupe[2]) empfiehlt, reduziert, jedoch wurde mehr Natriumamalgam verwendet. Das Rohprodukt destillierte man mit Wasserdampf über und rektifizierte die Säure schließlich im Vakuum. Aus 10 g Sorbinsäure gewann man 7 g *Hydrosorbinsäure*, die unter 14 mm Druck bei 109,5° siedete (Präparat I).

Reduktion des festen Sorbinsäure-dibromids. Eine Lösung von 12 g Dibromid in 40 ccm Alkohol verdünnte man mit Wasser, versetzte mit verd. Schwefelsäure und gab unter Kühlung durch Eiswasser zu der stets sauer gehaltenen Flüssigkeit allmählich 1200 g $2^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam. Nach

[1]) A. **367**, 36 (1909). [2]) A. **327**, 175 (1903).

Digitized by Google

beendeter Reduktion nahm man die entstandene Säure in Äther auf, trocknete und destillierte im Vakuum. Die Ausbeute betrug 3 g; der Siedepunkt lag unter 10 mm Druck bei 107—108° (Präparat II).

Vergleich der beiden Präparate von Dihydrosäure.

A. Physikalische Konstanten:

I. $d_4^{23,2} = 0{,}9633$. — $d_4^{20} = 0{,}966$. — $n_\alpha = 1{,}43560$, $n_D = 1{,}43796$, $n_\beta = 1{,}44497$ bei 23,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4394$.

II. $d_4^{18,3} = 0{,}9663$. — $d_4^{20} = 0{,}965$. — $n_\alpha = 1{,}43750$, $n_D = 1{,}44006$, $n_\beta = 1{,}44723$ bei 18,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4393$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O'O''$ (114,10)		30,80	30,98	0,58
Gef.	I	30,95	31,09	0,58
	II	30,97	31,13	0,60
EM. (Mittel)		+ 0,16	+ 0,13	+ 0,01
EΣ. („)		+ 0,14	+ 0,11	+ 2%.

Leitfähigkeit bei 25°:

	I		II	
v	Δv	k	Δv	k
10	5,86	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$	5,75	$2{,}18 \cdot 10^{-5}$
100	18,2	$2{,}27 \cdot 10^{-5}$	18,0	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$
1000	55,1	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$	54,6	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$
		$k = 2{,}29 \cdot 10^{-5}$		$k = 2{,}25 \cdot 10^{-5}$.

Ostwald[1]) fand $k = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$; Fichter und Pfister[2]) erhielten $k = 2{,}64 \cdot 10^{-5}$.

B. Chemische Eigenschaften. Zur Umwandlung in die *Anilide* trug man unter guter Kühlung Phosphorpentachlorid in die beiden Präparate ein und ließ die öligen Produkte langsam in ein gekühltes Gemisch von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin und doppelt normaler Natronlauge eintropfen. Die Reaktionsprodukte erstarrten nicht vollständig, sondern waren von einem Öl durchtränkt. Man verrieb sie erst mit Natronlauge, dann mit Salzsäure und krystallisierte sie schließlich aus Petroläther um.

Das aus dem Präparat I erhaltene Anilid bildete kleine Nadeln und schmolz konstant bei 54—56°. Auch bei einer Wiederholung des Versuchs entstand eine Verbindung von gleichen Eigenschaften. In Benzol und Alkohol war der Körper

[1]) Ph. Ch. 3, 274 (1889). [2]) A. 334, 207 (1904).

Digitized by Google

leicht löslich, schwerer in Petroläther, annähernd unlöslich in Wasser.

0,1121 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7,4 Gef. N 7,4.

Aus dem Präparat II wurde beim ersten Versuch ein Anilid gewonnen, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 72—75° schmolz. Es war schwerer löslich als die eben beschriebene Substanz und krystallisierte in warzenförmigen Gebilden.

Da die Einheitlichkeit des Produktes fraglich erschien, wurde die Darstellung wiederholt. Diesmal entstand eine Substanz, die unzweifelhaft ein Gemisch war, denn trotz vielfachen Umkrystallisierens konnte sie auf keinen konstanten Schmelzpunkt gebracht werden. Unsere anfängliche Vermutung, daß hier vielleicht ein Stereoisomeres der gewöhnlichen Hydrosorbinsäure vorliege, wurde dadurch hinfällig.

Da möglicherweise das Phosphorpentachlorid umlagernd gewirkt haben konnte, versuchte man die Präparate der Dihydrosäure auf mildere Weise in feste Derivate überzuführen, doch mißlangen die meisten. Beispielsweise war es nicht möglich, einen festen p-Nitrobenzylester zu gewinnen; auch Piperidin und Benzylamin lieferten keine festen Produkte.

Schließlich erwies sich auch hier das von Judefind und Reid[1]) für die Identifizierung aliphatischer Säuren empfohlene *p-Bromphenacylbromid* als geeignetes Reagens. Man löste die beiden Säurepräparate mit etwas weniger als der zur Neutralisation erforderlichen Menge Soda in wenig Wasser, fügte die äquimolekulare Menge Bromid in Alkohol zu und kochte die klare Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad. Beim Einstellen in eine Kältemischung schieden sich die Reaktionsprodukte krystallinisch ab und wurden aus Petroläther, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Benzol, umkrystallisiert. Verd. Alkohol eignete sich nicht dazu, da er verseifend wirkte.

Der aus Präparat I gewonnene Ester bildete kleine, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 61—62° und war schwer löslich in Petroläther, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in den sonstigen gebräuchlichen organischen Mitteln.

[1]) C. **1920**, III, 311.

Digitized by Google

0,1256 g Subst.: 4,02 ccm n/10-$AgNO_3$.
$C_{14}H_{15}O_3Br$. Ber. Br 25,7 Gef. 25,6.

Das Präparat II lieferte einen Ester von gleichem Aussehen und gleichen Löslichkeitsverhältnissen, der ein wenig höher, bei 63—65°, schmolz, aber mit der anderen Probe keine Schmelzpunktserniedrigung gab. An der Identität der beiden Produkte war daher nicht zu zweifeln.

Reduktion des flüssigen Sorbinsäure-dibromids. Das nach Möglichkeit von festen Bestandteilen befreite ölige Dibromid wurde in der gleichen, oben beschriebenen Weise mit Natriumamalgam reduziert. Als die hydrierte Säure mit p-Bromphenacylbromid behandelt wurde, entstand ein *Ester* vom Schmelzp. 62—65°, der sich gleichfalls identisch mit den anderen Präparaten erwies.

Sorbinsäure-dibromid (γ, δ-Dibrom-Δ^1-hexensäure). Diese Verbindung stellte man nach der Vorschrift von Kachel und Fittig[1]) dar. Zur Entfernung des den Krystallen anhaftenden Öles verreibt man das Reaktionsgemisch zweckmäßig mit wenig Schwefelkohlenstoff und saugt dann scharf ab. Zum Umkrystallisieren eignet sich gut ein Gemisch von niedrigsiedendem Petroläther und Benzol im Verhältnis 5 : 1. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie angegeben, bei 94—95°. Die Ausbeute schwankte und kam auch in den günstigsten Fällen nur dem Gewicht der angewandten Säure gleich.

Zur Anlagerung von *Ozon* leitet man durch eine Auflösung des Bromids in der 15 fachen Menge trocknen Chloroforms, die durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt wird, einen Strom von schwachprozentigem Ozon. Eine häufig zu Beginn auftretende Trübung besteht aus unverändertem Dibromid und geht allmählich wieder in Lösung. Sobald die anfangs farblose Lösung sich gelb zu färben beginnt, was bei Verarbeitung von 5 g Dibromid nach ungefähr 3 Stunden der Fall zu sein pflegt, unterbricht man den Versuch, denn bei weiterem Einleiten von Ozon färbt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom immer dunkler, und die Ausbeute an isolierbaren Spaltprodukten wird infolge zunehmender Harzbildung bedeutend schlechter.

Saugt man das Chloroform im Vakuum bei Zimmertemperatur ab, so hinterbleibt das *Ozonid* als ein dickflüssiges Öl, das sich bereits beim Übergießen mit etwas eiskaltem Wasser unter

[1]) A. 168, 287 (1873).

Digitized by Google

Schäumen langsam zersetzt. Man erwärmt schließlich etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, fügt 5 g Kaliumacetat hinzu, um die Umwandlung des erst entstandenen *α,β-Dibrom-buttersäurealdehyds* in α-Brom-crotonaldehyd sicher zu vollenden, treibt dann das äußerst stechend riechende, schwere Öl mit Wasserdampf über, nimmt es in Äther auf, schüttelt mit Sodalösung durch, trocknet über Chlorcalcium und rektifiziert nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum.

Der so gewonnene *α-Brom-crotonaldehyd* ging unter 11 mm Druck bei 58—59° als schwach gelbliches Öl über. Aus 3 g Dibromid wurden 0,8—0,9 g Aldehyd gewonnen. Die mäßige Ausbeute ist durch die leichte Veränderlichkeit sowohl des zweifach, wie des einfach gebromten Aldehyds bedingt.

Ein Vergleichspräparat von α-Brom-crotonaldehyd, das nach den Angaben von Claisen[1]) dargestellt worden war, siedete unter 14 mm Druck bei 62°; Claisen fand in Übereinstimmung damit $Sp._{15} = 63°$.

Nach Analogien ist es zwar sehr wahrscheinlich, daß der *α,β*-Dibrom-butyraldehyd durch Abspaltung von Bromwasserstoff das α- und nicht das β-Bromderivat des Crotonaldehyds liefert, doch ist die Konstitution des Körpers niemals direkt bewiesen worden, und sie wird daher sowohl in der Zeitschriftenliteratur wie in den Lehr- und Handbüchern meist als noch zweifelhaft betrachtet.

Zur Beseitigung dieser Unsicherheit wurde die Verbindung spektrochemisch untersucht.

$d_4^{18,3} = 1{,}5797$. — $d_4^{20} = 1{,}570$; Viguier[2]): $d_5^{13} = 1{,}566$; daraus $d_4^{20} = 1{,}570$. — $n_\alpha = 1{,}51682$, $n_D = 1{,}52142$, $n_\beta = 1{,}53460$, $n_\gamma = 1{,}54578$ bei 13,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5184$; Viguier: $n_D^{23} = 1{,}5165$; daraus $n_D^{20} = 1{,}5179$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_5O''Br''$ (148,96)	27,67	27,86	0,61	0,97
Gef.	28,52	28,73	0,82	1,33
EM	+ 0,85	+ 0,87	+ 0,21	+ 0,36
EΣ	+ 0,57	+ 0,58	+ 34%	+ 37%[3])
EΣ für Crotonaldehyd	+ 1,77	+ 1,85	+ 49%	+ 55%[4])

Die beiden letzten Zahlenreihen lassen keinen Zweifel daran,

[1]) B. 44, 1164 (1911).
[2]) A. ch. [8] 28, 433 (1913).
[3]) Die Bestimmungen wurden von Herrn H. Broche ausgeführt.
[4]) Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 14 (1911).

Digitized by Google

daß der bekannte Brom-crotonaldehyd tatsächlich die *α-Verbindung* ist, denn nur in dieser Stellung kann das Bromatom als störender Substituent in der Konjugation die Exaltationen der Stammsubstanz in dieser Weise herabdrücken. Die $E\Sigma$-Werte des *β*-Derivates werden nicht allzu weit von denen des Crotonaldehyds abweichen.

Um den bei der oxydativen Spaltung des Sorbinsäuredibromids erhaltenen Aldehyd noch sicherer als *α*-Brom-crotonaldehyd zu charakterisieren, führte man das Produkt in sein Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon über und stellte aus dem nach Claisen gewonnenen Aldehyd die entsprechenden Vergleichspräparate dar. Da unsere Beobachtungen nicht in allen Punkten mit den Angaben Viguiers über diese Körper übereinstimmen, seien sie hier kurz mitgeteilt.

Das *Oxim* erhält man am besten, wenn man den α-Brom-crotonaldehyd in wenig Methylalkohol löst, eine gesättigte wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zufügt, kräftig schüttelt und das Ganze in einer Kältemischung abkühlt. Das Oxim krystallisiert in schönen, glänzenden, weißen Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109—110° schmelzen. Viguier fand den Schmelzpunkt bei 110—111°. Der Körper ist mehrere Tage haltbar, verändert sich aber dann langsam unter Gelbfärbung.

Die aus reinem Brom-crotonaldehyd und aus dem Spaltprodukt erhaltenen Präparate verhielten sich in jeder Hinsicht gleich.

Das *Semicarbazon* des Aldehyds ist von den genannten Derivaten am beständigsten und am schwersten löslich; es wurde daher in erster Linie zum Nachweis des Aldehyds benutzt. Auch aus verdünnten Lösungen des Aldehyds scheidet es sich auf Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat sofort aus und ist nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther annähernd rein. Aus Alkohol oder Wasser krystallisiert die Substanz in langen, weißen Nadeln, die sich nach vorhergehender Bräunung bei 162° plötzlich zersetzen. In Benzol ist sie leicht löslich, in Alkohol mäßig, in Wasser, Äther und Benzin schwer.

Viguier gibt 228—230° als Schmelzpunkt an. Ob er ein anderes Produkt in Händen hatte, oder eine Verwechslung vorliegt, läßt sich nicht sagen; jedenfalls haben wir weder aus reinem Brom-crotonaldehyd, noch aus dem Spaltprodukt jemals diesen Körper erhalten, sondern stets das Semicarbazon vom Schmelzp. 162°.

Zur Sicherheit wurde diese Verbindung auch analysiert.

0,2107 g Subst.: 10,14 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_5H_8ON_3Br$. Ber. Br 38,8 Gef. Br 38,5.

Das *Phenylhydrazon* des α-Brom-crotonaldehyds gewinnt man am besten durch Vermischen ätherischer Lösungen der Komponenten. Es scheidet

Digitized by Google

sich sofort aus und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, ist aber sehr unbeständig, denn schon nach kurzer Zeit färbt sich die anfangs gelbliche Substanz braun. Vielleicht beruht es auf dieser großen Zersetzlichkeit, daß wir den Schmelzpunkt bei 117° fanden, während er nach Viguier bei 125° liegen soll.

Um auch dieses Derivat, wenigstens indirekt, aus dem Spaltprodukt zu gewinnen, erwärmte man dessen Semicarbazon kurze Zeit mit Eisessig und etwas Salzsäure. Sobald der Geruch des Brom-crotonaldehyds auftrat, gab man eine warme wäßrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin dazu. Die Flüssigkeit trübte sich zuerst milchig weiß, färbte sich darauf gelb und schied schließlich einen Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 115—116° bildete und identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat war.

Im Anschluß hieran wurde aus den im allgemeinen Teil dargelegten Gründen das Verhalten einiger anderer *bromierter Aldehyde* gegen Semicarbazid untersucht.

Brom-acetaldehyd, der nach der Vorschrift von E. Fischer und Landsteiner[1]) dargestellt wurde, lieferte beim Schütteln mit Semicarbazidchlorhydrat — $2^1/_2$ Mol auf 1 Mol Aldehyd — und Natriumacetat in wäßriger Lösung einen halogenfreien, pulverigen Niederschlag, der in allen gebräuchlichen Mitteln schwer löslich war, bei 280° noch nicht schmolz und bei noch höherer Temperatur sich braun färbte.

Zur Analyse wurde der Körper mehrfach mit Alkohol und Äther ausgekocht.

0,0606 g Subst.: 24,7 ccm N (10°, 755 mm).

$C_4H_8O_2N_6$. Ber. N 48,8 Gef. N 48,3.

Analyse und Vergleich mit einem aus käuflichem Glyoxal bereiteten Präparat bewiesen, daß in der Substanz das bekannte *Disemicarbazon* des *Glyoxals* vorlag.[2])

α-Brom-propionaldehyd stellten wir zuerst nach Nef[3]) aus Propionaldehyd, Eisessig, Brom und Wasser dar. Als das Reaktionsprodukt mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat behandelt wurde, entstand in geringer Ausbeute ein halogenfreies Semicarbazon vom Schmelzp. 195°. Versuche, die Ausbeuten durch Abänderung der Bedingungen zu steigern, hatten keinen Erfolg. Da nach den Beobachtungen von Nef[4]) aus Brompropionaldehyd und Natriumformiat *Acetol* entsteht und das *Semicarbazon* dieses Körpers nach Harries und Pappos[5]) bei 196° schmilzt, ist nicht zu bezweifeln, daß das fragliche Produkt mit dieser Verbindung identisch war.

Eine andere Probe *α-Brom-propionaldehyd*, die nach Franke[6]) aus dem Para-α-brompropionaldehyd gewonnen worden war, lieferte in alkoholischer Lösung mit der $2^1/_2$fach molekularen Menge Semicarbazidchlor-

---

[1]) B. **25**, 2551 (1892).
[2]) Vgl. Harries u. Temme, B. **40**, 171 (1907).
[3]) A. **335**, 264 (1904). [4]) A. a. O. S. 265.
[5]) A. **34**, 2980 (1901). [6]) A. **351**, 423 (1907).

Digitized by Google

hydrat und Natriumacetat im Laufe einer Stunde ein feinkörniges, schwach gelbliches Pulver, das kein Halogen enthielt, in den üblichen Mitteln schwer löslich war und bei 256° schmolz. Danach war das *Disemicarbazon* des *Methylglyoxals* entstanden, dessen Schmelzpunkt von verschiedenen Beobachtern[1]) zu 257° oder 259° angegeben wird.

Anlagerung von Brom an den Sorbinsäure-diäthylester. Zu einer Lösung von Sorbinsäure-äthylester in der 5fachen Menge trocknen Schwefelkohlenstoffs ließ man die äquimolekulare Menge Brom tropfen. Anfangs wurde das Brom sofort verschluckt, später langsamer, doch war nach kurzem Stehen, zumal im Sonnenlicht, die Flüssigkeit entfärbt. Man saugte das Lösungsmittel in einem Luftstrom ab und erwärmte zum Schluß den dickflüssigen Rückstand noch längere Zeit gelinde im Vakuum.

Der γ,δ-Dibrom-Δ^1-hexensäure-äthylester ist ein schwach riechendes, gelbliches Öl, das unter 11 mm Druck bei 139° unter teilweiser Zersetzung siedet.

0,2197 g Subst.: 14,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{12}O_2Br_2$. Ber. N 53,3 Gef. N 53,1.

Die *Anlagerung von Ozon* und die *Spaltung des Ozonids* wurden, wie oben beschrieben, durchgeführt. Als Spaltprodukt wurde *α-Brom-crotonaldehyd* in Gestalt seines Semicarbazons isoliert.

Versuche mit Crotonyliden-malonsäure-diäthylester.

Die Darstellung dieses Esters geschah nach der von Meerwein[2]) für den Methylester gegebenen Vorschrift. Man versetzte ein stark gekühltes Gemisch von 30 g Crotonaldehyd und 60 g Malonsäureester mit 0,3 g Piperidin, erwärmte nach einigem Stehen 2 Tage auf 70—80° und arbeitete das Reaktionsprodukt dann auf. Bei der Vakuumdestillation ging zuerst der überschüssige Malonester über, dann folgte bei 148—151° unter 15 mm Druck der *Crotonyliden-malonsäure-diäthylester* als gelbes Öl von schwachem Geruch. Die Substanz war schwer verbrennlich.

0,2358 g Subst.: 0,5316 g CO_2, 0,1653 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62,2 H 7,6

Gef. „ 61,6 „ 7,9.

---

[1]) Harries u. Türk, B. **38**, 1683 (1905); Wohl u. Lange, B. **41**, 3618 (1908).

[2]) A. **358**, 82 (1908).

Digitized by Google

Bei der Verseifung des Esters mit alkoholischer Lauge wurden nur harzige Produkte erhalten.

Die *Anlagerung von Brom* an den Ester verlief in der gleichen Weise wie beim Sorbinsäureester; auch die Arbeitsweise war die gleiche.

Der *γ,δ-Dibrom-butyliden-malonsäure-diäthylester* ist ein dickes, bräunlich-gelbes Öl.

0,2743 g Subst.: 14,67 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 43,0 Gef. Br 42,7.

Spaltung des Ozonids vom Dibromid. Bei der Anlagerung von Ozon an das Dibromid des Esters verfuhr man in derselben Weise wie bei den oben erwähnten Versuchen. Bei Verarbeitung von 3 g Bromid leitete man 3 Stdn. Ozon ein; die Flüssigkeit zeigte dann eine gelblich-braune Farbe. Nachdem das Chloroform im Vakuum verjagt war, hinterblieb das Ozonid als zähe gelbe Masse und wurde alsdann durch gelindes Erwärmen mit Wasser zersetzt. Als man das nunmehr entstandene dunkelbraune, dickflüssige Öl mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat schüttelte, fiel etwa 1 g eines halogenfreien Körpers aus, der sich bei mäßig raschem Erhitzen bei 242° zersetzte und Natrium enthielt.

Die Analysen und eine Titration stimmten auf das S. 144 erwähnte Mesoxalsäurederivat.

0,1140 g Subst.: 19,1 ccm N (14°, 759 mm). — 0,1338 g Subst.: 22,5 ccm N (14,5° 757 mm). — 0,1064 g Subst. verloren bei 3 stündigem Erhitzen auf 170—180° 0,0089 g H_2O. — 0,1038 g Subst. verbrauchten 4,85 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

$C_4H_6O_6N_2Na$.	Ber.	N 19,5		H_2O 8,4	Molg.	215
	Gef.	„ 19,6	19,6	„ 8,4	„	214.

Der gleiche Körper wurde erhalten, als man 0,5 g *Mesoxalsäurediäthylester* — dargestellt nach Anschütz und Parlato[1]) aus mesoxalsaurem Barium, abs. Alkohol und Chlorwasserstoff — etwa 3 Stdn. mit wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmte und darauf zu der Flüssigkeit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat gab. Schon nach kurzer Zeit schied sich eine Substanz aus, die bei 242° schmolz und auch in allen sonstigen Eigenschaften mit der beschriebenen Verbindung übereinstimmte.

[1]) B. 25, 3616 (1892).

Digitized by Google

Als man die Oxydation und Spaltung des Dibromids wiederholte, fiel, trotz gleicher Arbeitsweise, nach der Zersetzung des Ozonids auf Zusatz von Semicarbazid nichts aus, sondern die Lösung trübte sich nur schwach. Als man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad einengte, färbte sie sich erst gelb, dann grün. Nach längerem Stehen in der Kälte schieden sich kleine, gelbliche Nädelchen ab, die auf dem Boden des Gefäßes büschelförmig verwachsen waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Benzin war der Körper farblos und schmolz konstant bei 55—56°.

Die Analyse ergab, daß das *Semicarbazon* des *Mesoxalsäurediäthylesters* vorlag.

0,0649 g Subst.: 10,3 ccm N (14°, 745 mm).

$C_9H_{13}O_5N_3$. Ber. N 18,2 Gef. N 18,2.

In Alkohol, Äther und Benzol ist die Substanz leicht löslich, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Versuche mit α-Methyl-sorbinsäure.

11 g angeätztes Zink übergießt man mit 50 ccm trocknem Benzol und gibt dazu auf einmal 30 g α-Brom-propionsäureäthylester und 13 g Crotonaldehyd. Wenn die Reaktion, die nach einigen Minuten beginnt, stürmischer wird, dämpft man sie durch Kühlen mit Wasser, hält sie aber stets im Gang. Zum Schluß erwärmt man noch 20 Min. auf dem Wasserbad. Man arbeitet in üblicher Weise auf und kocht den Ester der entstandenen Oxysäure mit 20prozentiger Schwefelsäure, wobei er Wasser abspaltet und gleichzeitig z. T. verseift wird. Nach dem Erkalten filtriert man die krystallinisch ausgeschiedene Säure ab, verseift den noch vorhandenen Ester mit Lauge und krystallisiert die Säure schließlich aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. d. Th.

Die reine *α-Methylsorbinsäure* schmilzt bei 100—101°, während Jaworsky und Reformatzky[1]) den Schmelzpunkt bei 90—92° fanden. Die Angabe der russischen Chemiker, daß sich die Säure bei längerem Aufbewahren zersetzt, fanden wir auch bei unserem reineren Präparat bestätigt.

Der mit abs. Alkohol und Schwefelsäure dargestellte *Äthyl-*

[1]) B. 35, 3639 (1902).

Digitized by Google

ester der Säure ist ein farbloses, fruchtartig riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 207° siedet; unter 15 mm Druck bei ungefähr 100°.

0,1318 g Subst.: 0,3373 g CO_2, 0,1125 g H_2O.

$C_9H_{14}O$.	Ber.	C 70,1	H	9,2
	Gef.	„ 69,8	„	9,6.

Die *Reduktion der α-Methyl-sorbinsäure* wurde ebenso wie die der Sorbinsäure durchgeführt.

Die *α-Methyl-Δ^2-hexensäure* ist eine farblose Flüssigkeit, die bei −10° nicht erstarrt und unter 15 mm Druck bei 113,5° siedet.

0,1831 g Subst.: 0,4391 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

$C_7H_{12}O_2$.	Ber.	C 65,6	H	9,4
	Gef.	„ 65,4	„	9,6.

$d_4^{13,45} = 0{,}9477$. — $d_4^{20} = 0{,}942$. — $n_\alpha = 1{,}43980$, $n_D = 1{,}44246$ $n_\beta = 1{,}44945$, $n_\gamma = 1{,}45512$ bei 13,45°. — $n_D^{20} = 1{,}4395$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M$
Ber. für $C_7H_{12}O''$ (128,10)	35,40	35,59	0,65	1,04
Gef.	35,61	35,80	0,68	1,07
EM	+0,21	+0,21	+0,03	+0,03
EΣ	+0,16	+0,16	+5 %	+3 %

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, das Silber- und Cadmiumsalz schwer. Das letztgenannte Salz wird von heißem Wasser erheblich schwerer aufgenommen als von kaltem.

Der in üblicher Weise erhältliche *p-Brom-phenacylester* der Methyl-hexensäure krystallisiert aus Petroläther in kleinen, büschelförmig verwachsenen Nadeln und schmilzt bei 41—42°.

0,1216 g Subst.: 3,77 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{17}O_3Br$. Ber. Br 24,6 Gef. Br 24,8.

Das *Dibromid* der *Methyl-hexensäure* ist ein fester Körper, der sich aus Petroläther umkrystallisieren läßt und bei 107° bis 108° schmilzt.

Anlagerung von Brom an α-Methyl-sorbinsäure. Man führt die Reaktion in Schwefelkohlenstoff durch, am besten in Sonnenlicht. Beim Absaugen des Lösungsmittels scheidet sich bereits ein Teil des entstandenen *Dibromids* in Krystallen aus. Man kühlt stark ab, versetzt mit niedrigsiedendem Petroläther, saugt den ausgeschiedenen Krystallbrei scharf ab und wäscht mit

Digitized by Google

Petroläther nach. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Verdampfen im Vakuum noch eine weitere Menge festes Dibromid; die letzten Mutterlaugen enthalten aber daneben ölige Bestandteile.

Aus Schwerbenzin krystallisiert die *α-Methyl-γ,δ-dibrom-Δ'-hexensäure* in feinen Nadeln vom Schmelzp. 114—115°. Außer in Leicht- und Schwerbenzin, sowie Wasser ist die Substanz im allgemeinen leicht löslich.

0,1494 g Subst.: 10,41 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 55,9 Gef. Br 55,7.

Die *Anlagerung von Ozon* an das Dibromid geschah in der gewöhnlichen Weise. Das *Ozonid*, ein gelbes Öl, zersetzte sich bereits teilweise mit kaltem Wasser; gelindes Erwärmen auf 60—70° vollendete die Umsetzung. Da der Geruch des entstandenen Öles auf *α-Brom-crotonaldehyd* deutete, wurde 1 Tl. des Reaktionsgemisches mit Semicarbazid behandelt. In der Tat entstand sofort das charakteristische *Semicarbazon* vom Schmelzp. 162°, womit jener Aldehyd nachgewiesen war.

Den anderen Teil der Lösung versetzte man mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in der Erwartung, das Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure zu erhalten. Der sofort entstandene Niederschlag war jedoch halogenhaltig und unlöslich in Soda, stellte also vermutlich das entsprechende Derivat des α-Brom-crotonaldehyds dar. Brenztraubensäure ließ sich nicht nachweisen.

Versuche mit α-Äthyl-sorbinsäure.

Zur Darstellung der Säure ließ man 15 g Crotonaldehyd, 42 g α-Brombuttersäureäthylester und 14 g Zink in 60 ccm Benzol aufeinander einwirken. Die Kondensation verlief wie bei dem Methylderivat, jedoch erwies es sich zweckmäßig, die Abspaltung von Wasser aus dem Ester der Oxysäure in anderer Weise vorzunehmen. Man erhitzte den rohen Ester mit einem Drittel seines Gewichtes an Kaliumbisulfat 15 Minuten unter vermindertem Druck im Ölbad auf 50—60° und destillierte dann das Reaktionsprodukt über. Der Äthyl-sorbinsäureester ging unter 11 mm Druck bei 87—94° über und wurde mit 10prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols säuerte man unter Eiskühlung mit Salzsäure an, wobei sich die Säure als Öl abschied, das jedoch sofort erstarrte. Die Ausbeute betrug 60 Proz. d. Th.

Digitized by Google

Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiert die *α-Äthyl-sorbinsäure* in kleinen Nadeln, die bei 85—86° schmelzen. Jaworsky und Reformatsky (a. a. O.) geben den Schmelzpunkt zu 75—77° an. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und verharzt noch wesentlich leichter als die methylierte Säure.

Der *Äthylester* — aus der Säure, absolutem Alkohol und Schwefelsäure — gleicht dem Ester der Methyl-sorbinsäure und siedet unter 13 mm Druck bei 103—103,5°.

0,1400 g Subst.: 0,3642 g CO_2, 0,1220 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$.	Ber.	C 71,4	H 9,6
	Gef.	„ 71,0	„ 9,8.

Durch *Reduktion* der α-Äthyl-sorbinsäure mit Natriumamalgam wurde die *α-Äthyl-Δ^2-hexensäure* gewonnen. Sie ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 118—119° siedet. Ihre Salze haben ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die der α-Methyl-sorbinsäure; insbesondere ist auch hier das *Cadmiumsalz* in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

0,1370 g Subst.: 0,3405 g CO_2, 0,1259 g H_2O.

$C_8H_{14}O_2$.	Ber.	C 67,6	H 9,9
	Gef.	„ 67,8	„ 10,3.

$d_4^{16,5} = 0{,}9313$. — $d_4^{20} = 0{,}928$. — $n_\alpha = 1{,}44122$, $n_D = 1{,}44364$, $n_\beta = 1{,}45064$, $n_\gamma = 1{,}45622$ bei 16,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4421$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O'O''\overline{|}$ (142,11)	39,99	40,21	0,72	1,15
Gef.	40,31	40,51	0,83	1,22
EM	+0,32	+0,30	+0,03	+0,07
EΣ	**+0,23**	**+0,21**	**+4 %**	**+6 %**

Der *p-Brom-phenacylester* krystallisiert aus Petroläther in Blättchen und schmilzt bei 34°.

0,1831 g Subst.: 5,47 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{19}O_3Br$. Ber. Br. 23,6 Gef. Br 23,9.

Das *Dibromid* der α-Äthylhexensäure kann gleichfalls aus Petroläther umkrystallisiert werden. Es bildet Nädelchen vom Schmelzp. 118—119°.

Oxydative Spaltung. 2,7 g α-Äthyl-Δ^2-hexensäure in 50 ccm Chloroform wurden so lange mit Ozon behandelt, bis eine Probe nicht mehr Brom entfärbte. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum hinterblieb das *Ozonid* als klares

Digitized by Google

dickes Öl von stechendem Geruch. Als es mit der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad erhitzt wurde, begann bei 70—80° eine lebhafte Zersetzung. Die aus dem Kühler entweichenden Dämpfe wurden in eine Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin geleitet. Die hierbei ausfallende gelbe Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117—118°. Ein Gemisch des Körpers mit reinem *p-Nitrophenylhydrazon* des *Propionaldehyds* — Schmelzp. 123—124° — schmolz bei 117—120°. Es lag demnach dieses Hydrazon in nicht ganz reinem Zustand vor.

Als nach 1stündigem Erhitzen die Zersetzung des Ozonids beendet war, nahm man die Spaltprodukte in Äther auf, schüttelte mit Sodalösung durch, verdampfte den Äther und versetzte den Rückstand mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Das erhaltene Produkt schmolz bei 85°; reines *p-Nitrophenylhydrazon* des *Butyraldehyds* hat den Schmelzp. 90—92°. Das zweite Spaltprodukt war demnach *Buttersäure aldehyd.*

Aus der soda-alkalischen Lösung setzte man die darin enthaltenen organischen Säuren in Freiheit, nahm sie in Äther auf und destillierte schließlich das Gemisch unter gewöhnlichem Druck. Man fing zwei Fraktionen auf: die eine bis 145°, die zweite darüber, und verwandelte beide in die Silbersalze, die analysiert wurden.

I. 0,2974 g Ag-Salz der niederen Fraktion: 0,2319 g AgCl.
$C_3H_5O_2Ag$. Ber. Ag 59,6 Gef. Ag 58,7.

II. 0,2453 g Ag-Salz der höheren Fraktion: 0,1819 g AgCl.
$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55,3 Gef. Ag 55,8.

Die erste Fraktion bestand demnach überwiegend aus *Propionsäure*, die zweite der Hauptsache nach aus *Buttersäure.*

Die *Anlagerung von Brom an die α-Äthyl-sorbinsäure* verlief in ähnlicher Weise, wie es bei dem Methylderivat beschrieben wurde. Der Körper, die *α-Äthyl-γ,δ-dibrom-Δ'-hexensäure*, krystallisiert aus Schwerbenzin in kleinen Nadeln, schmilzt bei 130,5—131,5° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das niedrigere Homologe.

0,1675 g Subst.: 11,12 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
$C_8H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 53,3 Gef. Br 53,1.

Die Darstellung des *Ozonids* der gebromten Säure und dessen Zersetzung geschah in der üblichen Weise. Nachdem

Digitized by Google

das Reaktionsgemisch kurze Zeit mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumacetat erwärmt worden war, destillierte man den entstandenen *α-Brom-crotonaldehyd* mit Wasserdampf über und identifizierte ihn in Gestalt seines bei 162° schmelzenden Semicarbazons.

Versuche, α-Ketobuttersäure unter den Reaktionsprodukten nachzuweisen, blieben erfolglos.

Versuche mit γ-Methyl-sorbinsäure.

Bei Versuchen, diese Säure aus Tiglinaldehyd, Malonsäure und Pyridin zu gewinnen, erhielten Doebner und Weissenborn[1]) in geringer Ausbeute ein ganz unreines Produkt, an dem sie weder den Schmelzpunkt, noch die sonstigen Eigenschaften der Säure feststellen konnten.

Dagegen verläuft die Synthese nach dem Reformatsky-Wallachschen Verfahren recht glatt.

10 g Tiglinaldehyd, der nach der Vorschrift von Abelmann[2]) gewonnen worden war, 20 g Bromessigsäureäthylester, 8,5 g Zink und 50 ccm Benzol ließ man in der beschriebenen Weise aufeinander einwirken. Der entstandene Oxysäureester siedete unter 11 mm Druck bei 112—120°. Er wurde 15 Min. im Vakuum mit Kaliumbisulfat auf 60—70° erhitzt, worauf bei stärkerem Erhitzen der γ-Methyl-sorbinsäureester bei 94—96° unter 11 mm Druck überging. Durch heiße alkoholische Lauge wurde der Ester in wenigen Minuten verseift, worauf man die Flüssigkeit eindampfte und die unter Eiskühlung durch Salzsäure ausgefällte Säure aus Wasser oder — besser — verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Die Ausbeute betrug 60—70 %.

Die *γ-Methyl-sorbinsäure* bildet kleine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 94—95°. Sie ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

0,1354 g Subst.: 0,3296 g CO_2, 0,0997 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2$.	Ber.	C 66,6	H 8,0
	Gef.	„ 66,4	„ 8,2.

Wie die anderen alkylierten Sorbinsäuren geht die Verbindung schon nach kurzem Aufbewahren in ein gelbes Harz über.

Der *Äthylester* — mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure

[1]) B. 35, 1143 (1902). [2]) Bl. [4] 5, 312 (1909).

Digitized by Google

gewonnen — ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 98—99° siedet.

0,1089 g Subst.: 0,2785 g CO_2, 0,0876 g H_2O.

$C_9H_{14}O_2$.	Ber.	C 70,1	H 9,2
	Gef.	„ 69,8	„ 9,0.

Die *Reduktion* der Säure mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung führte zur *γ-Methyl-Δ^2-hexensäure*, die ein leicht bewegliches, farbloses Öl vom Schmelzp. 111° ist.

0,1713 g Subst.: 0,4107 g CO_2, 0,1493 g H_2O.

$C_7H_{12}O_2$.	Ber.	C 65,6	H 9,4
	Gef.	„ 65,4	„ 9,8.

$d_4^{14,2} = 0{,}9706$. — $d_4^{20} = 0{,}966$. — $n_\alpha = 1{,}45027$, $n_D = 1{,}45290$, $n_\beta = 1{,}46001$, $n_\gamma = 1{,}46601$ bei 14,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4503$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O'O''$ (128,10)	35,40	35,59	0,65	1,04
Gef.	35,49	35,67	0,66	1,07
EM	+0,09	+0,08	+0,01	+0,03
EΣ	+0,07	+0,06	+2 %	+3 %

Die *Oxydation* der γ-Methyl-hexensäure wurde mit *Kaliumpermanganat* durchgeführt. Man ließ zur Lösung der Säure in Soda 2 prozentiges Permanganat zutropfen und leitete, sobald die rote Farbe bestehen blieb, Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Als die ersten 30 ccm des Destillates mit salzsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin versetzt wurden, fiel ein gelber Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 122—123° schmolz. Ein Vergleichspräparat von reinem *p-Nitrophenylhydrazon* des *Methyl-äthyl-ketons* schmolz bei 127°, ein Gemisch beider bei 126—127°. Das aus dem Rückstand im Kolben gewonnene Säuregemisch bestand größtenteils aus *Essigsäure*.

Versuche mit β, δ-Dimethyl-sorbinsäure.

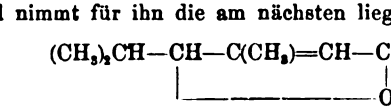
Den Äthylester dieser Säure erhielten Rupe und Lotz[1]) durch langsames Eintragen von Zink in ein auf 150° erhitztes Gemisch von Mesityloxyd und Bromessigester und verseiften ihn dann zur Säure. Wir haben es vorgezogen, auch in diesem Fall in benzolischer Lösung zu arbeiten.

[1]) B. **36**, 15 (1903).

Digitized by Google

10 g Mesityloxyd und 16 g Bromessigsäureäthylester wurden zu 7 g Zink in 30 ccm trockenem Benzol gegeben. Die Reaktion mußte durch Erwärmen in Gang gebracht werden, verlief aber dann stürmisch. Die Aufarbeitung geschah zunächst in der üblichen Weise; als aber dem Ester der Oxysäure Wasser entzogen werden sollte, ergaben sich Schwierigkeiten, denn das sonst bewährte Mittel der Destillation über Kaliumbisulfat, versagte hier fast völlig, da man bei dieser Arbeitsweise schließlich neben wenig Dimethyl-sorbinsäure in großer Menge ein indifferentes Öl erhielt. Nach manchen vergeblichen Versuchen erwies es sich am zweckmäßigsten, den rohen Ester der Oxysäure zweimal unter gewöhnlichem Druck zu destillieren und den zwischen 190° und 205° übergehenden Anteil mit alkoholischer Lauge zu verseifen. Säuerte man dann nach dem Verdampfen des Alkohols unter guter Kühlung mit Salzsäure an und rieb das ausfallende Öl kräftig, so erstarrte die Säure und konnte durch Absaugen und Abpressen von anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit werden. Die Ausbeuten, bezogen auf die Menge des angewandten Mesityloxyds, betrugen 30—40 Proz. d. Th. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 92°; Rupe und Lotz geben 93° an.

Das oben erwähnte Öl erwies sich als ein *ungesättigtes Lacton* von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$. Rupe[1]) hat bereits diesen Körper beschrieben und nimmt für ihn die am nächsten liegende Formel



an, ohne sie besonders zu beweisen. Auch wir haben uns nicht näher mit der Verbindung befaßt, da die Feststellung ihrer Konstitution außerhalb des Rahmens unserer Untersuchung lag.

Versuche, den *Äthylester* der β,δ-Dimethyl-sorbinsäure auf die gewöhnliche Weise mit Hilfe von absolutem Alkohol und Schwefelsäure zu gewinnen, führten zu ganz unscharf siedenden Produkten; vermutlich kommt es dabei zu Gleichgewichten zwischen Ester und Lacton. Man stellte den Ester daher aus dem Silbersalz und Jodäthyl dar.

Das *Silbersalz* fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man eine wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat versetzt. Wird es auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich unter Schwarzfärbung.

[1]) A. **369**, 346 (1909).

Digitized by Google

0,0851 g Subst.: 0,0357 g Ag.

$C_8H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 43,7 Gef. Ag 44,1.

Durch Digestion des Salzes in absolut-ätherischer Aufschlämmung mit Jodäthyl entstand der reine Ester, der unter 9 mm Druck bei 87° siedet.

Die *Reduktion* zur *2,6-Dimethyl-Δ^3-hexensäure* haben schon Rupe und Lotz[1]) durchgeführt. Als Siedepunkte geben sie an: Siedep.$_{14}$ = 119,5—120,5° und Siedep.$_{11,5}$ = 115—117°; unser Präparat siedete unter 12 mm Druck bei 115°.

$d_4^{15,8}$ = 0,9360. — d_4^{20} = 0,932. — n_α = 1,44524, n_D = 1,44800, n_β = 1,45514, n_γ = 1,46105 bei 15,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O'O'$ (142,11)	39,99	40,21	0,72	1,15
Gef.	40,43	40,64	0,77	1,29
E M	+0,44	+0,43	+0,05	+0,14
E Σ	+0,31	+0,30	+7 %	+12 %

Bei der *Anlagerung von 1 Mol Brom* an die *β,δ-Dimethyl-sorbinsäure* konnte kein fester Körper erhalten werden, sondern das Dibromid blieb ein dickes, bräunliches Öl. Auf seine weitere Untersuchung wurde daher verzichtet.

II. Über die Anlagerung von Wasserstoff und Brom an Cinnamyliden-derivate;

von *K. v. Auwers* und *W. Müller*.

Zum Vergleich mit den in der voranstehenden Arbeit behandelten rein aliphatischen Säuren der Form R.CH = CH.CH = CH.CO_2H haben wir in gleicher Weise *Cinnamyliden-essigsäuure* und einige ihrer Derivate untersucht, also Verbindungen, in denen *R* eine *Phenylgruppe* ist.

Über Additionreaktionen derartiger Körper liegen bereits zahlreiche Angaben in der Literatur vor. So ist durch die Untersuchungen von Baeyer und Jackson[2]), Fittig und

[1]) B. **35**, 16 (1903); A. **369**, 348 (1909).

[2]) B. **13**, 122 (1880).

Digitized by Google

Mayer[1]), sowie Riiber[2]) festgestellt worden, daß die *Cinnamyliden-essigsäure*, $C_6H_5.\overset{4}{C}H:\overset{3}{C}H.\overset{2}{C}H:\overset{1}{C}H.CO_2H$, ebenso wie die Sorbinsäuren *Wasserstoff* in 1,4-Stellung aufnimmt unter Bildung der *Δ^2-Dihydro-cinnamyliden-essigsäure*. Den Beobachtungen dieser Forscher haben wir nichts Neues hinzuzufügen, denn Versuche, eine stereoisomere Dihydrosäure zu gewinnen, blieben erfolglos.

Auch die *Cinnamyliden-malonsäure* lagert 2 Wasserstoffatome in 1,4-Stellung an, wie bereits die Entdecker dieser Säure, Thiele und Meisenheimer[3]) annehmen, allerdings ohne einen sicheren Beweis dafür zu führen, was erst später von Riiber[4]) nachgeholt wurde. Als wir die Versuche von Thiele und Meisenheimer wiederholten, konnten wir trotz Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen die von diesen Autoren erzielte hohe Ausbeute (85 Proz. d. Th.) an Dihydrosäure bei weitem nicht erreichen, denn wir erhielten nur 45—50 Proz. Es entstand nämlich daneben in reichlicher Menge ein anfangs öliges, nach der Reinigung festes Produkt, das bei 123—124° schmolz und sich als eine *Lactonsäure* erwies, der man die Formel $C_6H_5.CH_2.\underset{\llcorner O-\!-CO}{CH}.CH_2.CH.CO_2H$ (I) erteilen muß.

Daß eine Lactonsäure vorlag, ergab das Verhalten der Säure bei der Titration, denn gegen eiskalte Sodalösung verhielt sie sich einbasisch, gegen siedende alkoholisch-wäßrige Barytlauge dagegen zweibasisch. Ferner spaltete der Körper bei höherer Temperatur Kohlendioxyd ab und ging dabei glatt in das bereits von Fittig und Stern[5]) beschriebene *δ-Phenyl-γ-valerolacton*, $C_6H_5.CH_2.\underset{\llcorner O-\!-CO}{CH}.CH_2.CH_2$, über. Aus beiden Tatsachen ergibt sich die oben angenommene Konstitution der Säure.

Es ist auffallend, daß sich bei unseren Versuchen etwa 30 Proz. des Ausgangsmaterials in diese Substanz verwandelten, während sie bei den Arbeiten der anderen Autoren höchstens in ganz untergeordneter Menge entstanden sein kann, denn auch Riiber, der nach einem vereinfachten Verfahren reduzierte,

[1]) A. **268**, 50 (1892).
[2]) B. **38**, 2742 (1905).
[3]) A. **306**, 259 (1899).
[4]) B. **37**, 3120 (1904).
[5]) A. **268**, 93 (1892).

Digitized by Google

erhielt die Dihydro-cinnamylidensäure in vorzüglicher Ausbeute und erwähnt die Lactonsäure nicht. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, vermögen wir nicht zu sagen; ebenso läßt sich nichts Bestimmtes über den Bildungsmechanismus der Säure angeben. Wahrscheinlich wird jedoch ein Teil der entstandenen Δ^2-Dihydrosäure *Wasser* angelagert haben und die so gebildete γ-Oxysäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2.CH.(CO_2H)_2$ darauf unter Wiederabspaltung von Wasser in die Lactonsäure übergegangen sein.

Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß die 1,4-Dihydro-cinnamyliden-malonsäure schon in der Kälte durch *Bromwasserstoffsäure* mit größter Leichtigkeit in die Lactonsäure übergeführt wird, denn man wird auch hier die vorübergehende Bildung eines γ-Bromderivates anzunehmen haben, dessen Isolierung allerdings wegen seiner großen Neigung zur Lactonbildung nicht geglückt ist.

Die Dihydro-cinnamyliden-essigsäure gleicht in diesem Verhalten ganz der *Allylmalonsäure*, die nach den Beobachtungen von Fittig und Hjelt[1]) gleichfalls durch Bromwasserstoffsäure in eine Lactonsäure, die *γ-Valerolacton-α-carbonsäure*, verwandelt wird, ohne daß sich das Zwischenprodukt, die γ-Brom-propylmalonsäure, fassen läßt. Ebenso entspricht die neue Lactonsäure in ihrer Löslichkeit und der Neigung zur Kohlensäureabspaltung der phenylfreien Stammsubstanz.

Die älteste Angabe über die Anlagerung von *Brom* an die *Cinnamyliden-essigsäure* rührt von Fittig[2]) her, der im Jahr 1894 ein *Dibromid* der Säure erhalten zu haben glaubte und ihm ohne Angabe von Gründen die Formel $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO_2H$ erteilte. Indessen läßt die Beschreibung des sehr zersetzlichen Produktes, von dem kein Schmelzpunkt angegeben wird, es zweifelhaft erscheinen, ob es trotz seines annähernd der Theorie entsprechenden Bromgehaltes wirklich das vermutete Dibromid oder nicht vielleicht ein Gemisch verschiedener Substanzen gewesen ist. Diese Zweifel sind um so berechtigter, als es weder Hinrichsen und Triepel[3]), die 10 Jahre später diese Versuche wiederholten, noch uns gelungen ist, ein ein-

---

[1]) A. **216**, 52, (1883).
[2]) A. **283**, 336 (1894.)
[3]) A. **336**, 221 (1904).

Digitized by Google

heitliches Dibromid von scharfem und konstantem Schmelzpunkt zu gewinnen. Vielmehr begannen die Bromierungsprodukte sofort nach ihrer Ausscheidung aus den Lösungen Bromwasserstoff abzuspalten; von den hierbei entstehenden Substanzen wird weiter unten die Rede sein.

Um trotz dieser Schwierigkeiten die Natur des primär entstandenen *Dibromids* festzustellen, gaben wir zu einer Lösung von Cinnamyliden-essigsäure in Chloroform die äquimolekulare Menge Brom und ließen dann sofort auf das Anlagerungsprodukt *Ozon* einwirken. Bei der Spaltung durch Wasser lieferte das gebildete Ozonid im wesentlichen *Benzaldehyd* und den *Halbaldehyd* einer *Monobrom-fumar- oder -maleinsäure*, die in Gestalt ihrer *Semicarbazone* isoliert wurden. Die zweite Substanz war offenbar durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Halbaldehyd einer Dibrom-bernsteinsäure entstanden. Ob ihr die Formel IIa oder IIb zukommt, bleibt unentschieden, ist aber

IIa. $CHO.CH:CBr.CO_2H$ oder IIb. $CHO.CBr:CH.CO_2H$.

auch für den Zweck des Versuchs gleichgültig. Denn die Entstehung von Benzaldehyd und jenem Zersetzungsprodukt eines Dibrombernsteinsäurederivates beweist eindeutig, daß das ursprüngliche Dibromid nach der Formel $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO_2H$ (III) gebaut ist. Die sonst noch in Frage kommenden Formeln enthalten in 4-Stellung ein Bromatom, womit die reichliche Bildung von Benzaldehyd unvereinbar ist.

In sehr geringer Menge wurde bei einem Versuch neben den besprochenen Semicarbazonen noch ein bromhaltiges, alkaliunlösliches *Semicarbazon* vom Schmelzp. 248—250° erhalten, das sich nach einer Brombestimmung von einem *einfach gebromten Akrolein* ableiten könnte. Da die Substanz nicht identisch war mit dem zum Vergleich dargestellten *Semicarbazon des α-Bromakroleins*, das sich bei 160° plötzlich zersetzt, wäre es als ein Derivat des *β-Brom-akroleins* anzusehen, das aus dem Halbaldehyd von der Formel I durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden sein könnte. Sicher hat sich die Natur der fraglichen Verbindungen nicht feststellen lassen, da sie bei späteren Spaltversuchen mit Ozon nicht wieder auftrat.

Nachdem das Dibromid der Cinnamenyl-akrylsäure als eine *α,β-Dibrom-γ-benzalbuttersäure* erkannt worden war, konnte auch die Natur ihrer *Zersetzungsprodukte* ermittelt werden.

Eine große Zahl von Versuchen ergab, daß bei der freiwilligen oder gewaltsamen Zersetzung der Säure entweder *Bromwasserstoff* oder *Brom* oder *beide* abgespaltet werden. In

Digitized by Google

der ersten Richtung verläuft der Prozeß am glattesten, wenn das Bromid in Eisessig mit Natriumacetat gekocht wird, denn unter diesen Bedingungen erhält man in etwa 70prozentiger Ausbeute eine *Monobrom-cinnamyliden-essigsäure* vom Schmelzp. 182—183°. Da erfahrungsgemäß ein zur Carboxylgruppe β-ständiges Halogenatom leichter austritt als ein α-ständiges, wird man der neuen Säure die Formel $C_6H_5.CH:CH.CH:CBr.CO_2H$ (IV) zuweisen dürfen. Charakteristisch für sie ist, daß sie sich nicht in der gewöhnlichen Weise mit Alkohol und Schwefelsäure verestern läßt; jedoch gewinnt man aus ihrem Silbersalz mit Jodmethyl einen gut krystallisierten *Methylester*, der bei 60—61° schmilzt.

Dieselbe 1-Brom-cinnamyliden-essigsäure entsteht auch, allerdings in sehr viel geringerer Ausbeute, wenn man die Lösung des Dibromids in Schwefelkohlenstoff längere Zeit unter Rückfluß kocht. Sie scheidet sich dabei wegen ihrer geringen Löslichkeit in diesem Mittel aus; in der Mutterlauge befindet sich eine zweite bromhaltige Säure die sehr unbeständig ist und bei 135—136° schmilzt. Bei der Behandlung mit kalter Sodalösung geht diese Substanz unter Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff in *Cinnamyliden-essigsäure* über; daneben entsteht in geringer Menge ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, vermutlich *Phenylbutadien*, doch konnte dies nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Bei der Oxydation mit Ozon und darauf folgender Spaltung bildete sich *Benzaldehyd* in reichlicher Menge.

Der Analyse zufolge ist die Verbindung vom Schmelzp. 135—136° eine *einfach gebromte Dihydro-cinnamyliden-essigsäure;* ihr Verhalten gegen Soda beweist, daß sich ihr Bromatom in β-Stellung zum Carboxyl befindet. Sie stellt daher die *β-Brom-γ-benzal-buttersäure*, $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CH_2.CO_2H$ (V), dar und ist vermutlich identisch mit der bei 128° schmelzenden Säure, die Riiber[1]) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-essigsäure gewann. Den Beweis hierfür durch direkten Vergleich konnten wir nicht führen, da uns die Darstellung der Verbindung auf dem von Riiber angegebenen Weg nicht gelang.

Das Auftreten dieser Substanz bei der freiwilligen oder künstlich beschleunigten Zersetzung des Cinnamyliden-essigsäure-

[1]) B. 44, 2976 (1911).

Digitized by Google

dibromids zeigt, daß diese kein einfacher Prozeß ist. Ein Teil des Dibromids spaltet Brom ab, das sich durch Rötung der anfangs farblosen Lösung zu erkennen gibt; ein anderer Bromwasserstoff, und dieser lagert sich an die zurückgebildete Cinnamyliden-essigsäure an. Das Mengenverhältnis der verschiedenen Reaktionsprodukte hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Aus Cinnamyliden-essigsäure-methylester und Brom erhielt Hinrichsen[1]) eine weiße Substanz vom Schmelzp. 126°, die er als ein *Dibromid* des Esters ansah. Die Beschreibung, die Hinrichsen von der Entstehung und den Eigenschaften des Produktes, das sich nicht umkrystallisieren ließ, gibt, läßt jedoch vermuten, daß er ein Gemisch äquimolekularer Mengen des unveränderten Esters und dessen *Tetrabromids* in Händen hatte, denn ein derartiges Gemenge schmilzt nach unseren Beobachtungen bei etwa 125°, läßt sich durch Umkrystallisieren kaum trennen, und verhält sich ungefähr wie die Hinrichsensche Substanz.

Das reine *Dibromid* des Esters, das man leicht in beliebiger Menge aus dem Ester und Brom in Schwefelkohlenstoff gewinnen kann, ist eine gut krystallisierte Verbindung, die bei 80—81° schmilzt und ziemlich beständig ist. Bei der oxydativen Spaltung durch Ozon entstanden *Benzaldehyd*, der *bereits oben erwähnte Halbaldehyd einer Monobrom-fumar- oder -maleinsäure* und dessen *Methylester*. Alle diese Substanzen wurden wieder als Semicarbazone aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden und voneinander getrennt. Das Semicarbazon des Esters ließ sich leicht zum Säure-Semicarbazon verseifen; die Säure ist daher vermutlich beim Erhitzen der Ozonide mit der wäßrigen Lösung von Natriumacetat entstanden.

Wie bei der freien Säure hat also auch beim Ester die Anlagerung von Brom in der *1,2-Stellung* stattgefunden. Durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Brom geht dieser Ester $C_6H_5.CH{:}CH.CHBr.CHBr.CO_2CH_3$ in das bereits von Hinrichsen (a. a. O.) dargestellte *Tetrabromid* des Cinnamyliden-essigsäure-methylesters über, das bei 150° schmilzt.

Entzieht man dem Dibromid des Cinnamyliden-essigsäure-

[1]) **A. 336,** 222 (1904).

Digitized by Google

esters durch vorsichtige Zugabe der berechneten Menge Natronlauge 1 Molekül Bromwasserstoff, so erhält man nicht den einfach gebromten Ester vom Schmelzp. 60—61°, sondern einen isomeren *öligen Ester*, der bei der Verseifung eine *Brom-cinnamyliden-essigsäure* vom Schmelzp. 194° liefert. Trotz der Ähnlichkeit ihrer Schmelzpunkte sind die beiden Säuren ebensowenig identisch wie ihre Ester, denn ihr Mischschmelzpunkt weist eine Erniedrigung auf, und jede der Säuren liefert den zu ihr gehörigen Methylester zurück: die Säure vom Schmelzp. 182—183° den bei 60° schmelzenden Ester, die andere Säure den flüssigen. Bemerkenswerterweise läßt sich die höher schmelzende Säure mit Alkohol und Schwefelsäure esterifizieren, was bei dem Isomeren, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Da kein Grund zu der Annahme vorliegt, daß etwa aus dem Dibromid der freien Säure das β-ständige, aus dem Bromid des Esters dagegen das α-ständige Bromatom austritt, oder umgekehrt, ergibt sich der Schluß, daß in den beiden Säuren *stereoisomere α-Brom-cinnamyliden-essigsäuren* vorliegen. Einen Fingerzeig für die Bestimmung ihrer Konfiguration gibt der besprochene Unterschied in der Esterifizierbarkeit, denn nach Analogien ist anzunehmen, daß eine Säure von der Formel IVa sich leichter verestern lassen wird als das Isomere IVb, in dem die Carboxylgruppe sich zwischen einer umfangreichen Kette und einem Bromatom befindet.

IVa. $C_6H_5-CH:CH-\underset{\displaystyle Br-C-CO_2H}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-H$ IVb. $H-\underset{\displaystyle Br-C-CO_2H}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-CH:CH.C_6H_5$

trans: Schmelzp. 194° Methylester: ölig

cis: Schmelzp. 186—187°, Methylester: Schmelzp. 60—61°.

Auch die Lage der Schmelzpunkte spricht für diese Verteilung der Formeln, da in der Regel — wenn auch nicht immer — die *trans*-Formen höher schmelzen als die *cis*-Isomeren.

Auf die Frage, warum die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Ester in räumlich anderer Weise erfolgt als aus der freien Säure, wollen wir hier nicht eingehen, sondern weisen nur darauf hin, daß nach Beobachtungen von Michael[1]) dieselbe Erscheinung auch bei den *Dibromiden der Crotonsäure* und *Zimtsäure* und deren *Estern* auftritt, denn man erhält beispielsweise

[1]) Am. 9, 280 (1887).

Digitized by Google

aus dem „Crotonsäuredibromid" fast ausschließlich α-Brom-isocrotonsäure, aus dem Äthylester des Dibromids dagegen ebenso überwiegend α-Brom-crotonsäure. Da man in der stabilen gewöhnlichen Cinnamyliden-essigsäure die *trans*-Form zu erblicken hat, folgt auch aus dieser Analogie in Übereinstimmung mit den oben gezogenen Schlüssen, daß das aus dem Bromid der freien Säure entstandene Monobromderivat in die *allo*-Reihe gehört, während bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid des Esters keine Konfigurationsänderung stattfindet.

Einige vorläufige Versuche, die eine der beiden Säuren in die andere umzulagern, haben allerdings keinen Erfolg gehabt, so daß die Stereoisomerie der Verbindungen noch nicht als unbedingt erwiesen angesehen werden kann, doch dürfte sie kaum ernstlich zu bezweifeln sein.

Ein *Dibromid* der *Cinnamyliden-malonsäure* zu gewinnen, hat sich Hinrichsen[1]) vergeblich bemüht; dies gelang erst Stobbe[2]) unter Abänderung der Versuchsbedingungen. Wir haben uns begnügt, mit dem beständigeren *Bromid* des *Cinnamyliden-malonsäure-methylesters* einige ergänzende Versuche anzustellen.

Dieses Dibromid hat bereits Hinrichsen (a. a. O.) dargestellt, und da er bei der oxydativen Spaltung des Körpers *Zimtsäure-dibromid* erhielt, besitzt es zweifellos die durch die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(CO_2H)_2$ ausgedrückte Struktur, d. h. das Malonsäurederivat lagert im Gegensatz zur Cinnamyliden-essigsäure und deren Ester die Bromatome in 3,4-Stellung an.

Bei der Einwirkung von Alkali auf das Bromid erhielten wir einen gut krystallisierten, recht beständigen *einfach gebromten Cinnamyliden-malonsäuremethylester*, der bei der Behandlung mit Ozon und darauf folgender Zersetzung des Diozonids mit Wasser als Spaltstücke *Benzaldehyd*, *Oxalsäure* und *Mesoxalsäure* lieferte. Der Aldehyd wurde, wie üblich, als *Semicarbazon* nachgewiesen, die Oxalsäure als *Calciumsalz* und die Mesoxalsäure als *p-Nitrophenylhydrazon*. Aus diesem Befund ergibt sich für den Körper die Formel $C_6H_5.CH:CBr.CH:C(CO_2CH_3)_2$ (VI).

Alle Versuche, diesen Ester zur freien *γ-Brom-cinnamyliden-malonsäure* zu verseifen, führten nur zu harzigen und schmierigen

[1]) a. a. O. 223. [2]) B. 45, 3406 (1912).

Digitized by Google

Substanzen; ebenso gelang es nicht, aus diesen Produkten durch Abspaltung von Kohlendioxyd die entsprechende γ-Brom-cinnamyliden-essigsäure zu gewinnen. Dagegen konnte man ohne Schwierigkeit diese Verbindung nach dem Doebnerschen Verfahren aus α-Bromzimtaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin aufbauen. Hierbei entstand erst eine bei 113—114° schmelzende Oxysäure von der Formel $C_6H_5.CH:CBr.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (VII), die sich durch Wasserabspaltung leicht in die gewünschte zweifach ungesättigte Säure überführen ließ. Zur Reinigung verwandelte man das Rohprodukt in den gut krystallisierenden *Methylester* (Schmelzp. 58—59°) oder *Äthylester* (Schmelzp. 56—57°) und gewann dann aus diesen die reine *γ-Brom-cinnamyliden-essigsäure*, $C_6H_5.CH:CBr.CH:CH.COOH$ (VIII), deren Schmelzp. bei 137,5—138,5° liegt.

Die Säure nimmt leicht 1 Molekül Brom auf; bei der oxydativen Aufspaltung des Bromids erhielt man in reichlicher Menge *Benzaldehyd*, während die daneben zu erwartende Dibrombernsteinsäure offenbar weiter verändert war und nicht gefaßt werden konnte. Indessen genügt das Auftreten von Benzaldehyd, um zu beweisen, daß das Anlagerungsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 146—147° liegt, die *α,β,γ-Tribrom-γ-benzalbuttersäure*, $C_6H_5.CH:CBr.CHBr.CHBr.CO_2H$ (IX), war.

Nach den im vorstehenden skizzierten Versuchen stimmen die Cinnamyliden-essigsäure und ihre Derivate in ihren Additionsreaktionen mit den Säuren vom Typus der Sorbinsäure insofern überein, als beide Arten von Körpern *Wasserstoff an den Enden des konjugierten Systems, Brom aber an benachbarten Kohlenstoffatomen anlagern.* Dagegen unterscheiden sie sich hinsichtlich des *Ortes*, an dem das *Brom* aufgenommen wird, denn in der *Sorbinsäure* und verwandten Verbindungen tritt das Brom in die *3,4-Stellung* zum *Carboxyl*, in der Cinnamyliden-essigsäure dagegen in die *1,2-Stellung.* Der Unterschied verschwindet bei den Malonsäure-derivaten, denn sowohl der *Crotonyliden-malonsäureester* wie der *Cinnamyliden-malonsäureester* liefern *3,4-Dibromide.* Es geht aus diesen Tatsachen klar hervor, daß im Sinne der Hinrichsenschen Anschauungen *auch die Natur der bereits im Molekül vorhandenen Bestandteile den Verlauf der Anlagerung entscheidend beeinflussen kann.* Daß Anhäufung von Carboxylgruppen

Digitized by Google

an einem Kohlenstoffatom die weitere Anlagerung negativer Substituenten verhindert, ist nach zahlreichen Analogien verständlich. Interessanter ist die Tatsache, daß sich ein Molekül Brom leichter in Nachbarschaft einer Carboxylgruppe als in der eines Phenyls anlagert; es dürfte der Mühe wert sein, der Ursache dieser Erscheinung nachzugehen, da sie vermutlich mit dem Problem der Valenzverteilung im Zusammenhang steht.

Experimenteller Teil.

Von den Ausgangsmaterialien, *Cinnamyliden-malonsäure* und *Cinnamyliden-essigsäure*, stellten wir die erste nach der Vorschrift von Riiber[1]) dar. Zur Überführung in das Essigsäurederivat erhitzten wir diese Malonsäure nach Liebermann[2]) mit dem gleichen Gewicht Chinolin auf 180—190°. Man erhält nach der von diesem Autor angegebenen Arbeitsweise ein Gemisch von stabiler und labiler Cinnamyliden-essigsäure, das man durch Umlagerung mit Jod im Sonnenlicht quantitativ in die stabile Säure verwandelt.

δ-Phenyl-γ-valerolacton-α-carbonsäure (I).

Bei der Reduktion von Cinnamyliden-malonsäure nach den Angaben von Thiele erhielten wir neben der erwarteten 1,4-Dihydro-säure[3]) vom Schmelzp. 102° in reichlicher Menge ein Öl, das von der durch Säure ausgefällten Dihydro-säure abgesaugt und darauf in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der beim Verreiben mit etwas Leichtbenzin zu einer gelblichen festen Masse erstarrte. Aus Benzol schied sich die Substanz als schwach gelbliches, fein krystallinisches Pulver ab; gut ausgebildete Krystalle konnten nicht erhalten werden.

[1]) B. 37, 2274 (1904). [2]) B. 28, 1440 (1895).

[3]) Bei der — vergeblichen — Suche nach Stereoisomeren stellten wir zur Charakterisierung dieser Säure ihr *Anilid* dar, indem wir das mit Phosphortrichlorid gewonnene Chlorid der Säure in ein eisgekühltes Gemisch von 2n-Natronlauge und Anilin tropfen ließen. Das ausgeschiedene Öl erstarrte beim Verreiben mit Natronlauge und Salzsäure und ließ sich aus Schwerbenzin umkrystallisieren.

Glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 83—85°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig in Schwerbenzin.

0,2174 g Subst.: 10,55 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5,6 Gef. N 5,5.

Digitized by Google

Die *Lactonsäure* schmilzt bei 123—124° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. In den meisten organischen Mitteln ist sie leicht löslich, jedoch schwer in Benzol und fast unlöslich in Petroläther. Auch von Wasser wird sie kaum aufgenommen.

0,1477 g Subst.: 0,3554 g CO_2 und 0,0712 g H_2O. — 0,2264 g Subst. verbrauchten in heißer alkoholischer Lösung 20,3 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. — 0,1806 g Subst. verbrauchten in der Kälte 8,2 ccm $^n/_{10}$-Na_2CO_3.

$C_{13}H_{12}O_4$.

Ber. C 65,4 H 5,5 Äq.-Gew. (i. d. Hitze) 110 Äq.-Gew. (i. d. Kälte) 220.
Gef. „ 65,6 „ 5,4 „ „ „ „ 111 „ „ „ „ 222.

3 g Lactonsäure wurden unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstroms so lange im Vakuum auf 130—140° erhitzt, bis vorgelegtes Barytwasser nicht mehr getrübt wurde. Das entstandene Öl ging alsdann unter 15 mm Druck bei 185—186° über und erstarrte beim Abkühlen der Vorlage mit Eis. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder Chloroform schmolz die Verbindung bei 30—32°; Fittig und Stern[1]) geben den Schmelzpunkt des *δ-Phenyl-γ-valerolactons* zu 33° an.

10 g Dihydro-cinnamyliden-malonsäure löste man in 200 g Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, ließ das Gemisch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und destillierte dann den Eisessig unter vermindertem Druck bei 50° ab. Als man den öligen Rückstand mit Wasser verrieb, erhielt man 9 g eines halogenfreien, festen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 121—123° schmolz und mit der auf dem anderen Wege gewonnenen *Lactonsäure* keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

β-Brom-γ-benzal-buttersäure (V).

5 g Cinnamyliden-essigsäure löste man in einem Gemisch von 150 ccm Äther und 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf, gab unter Eiskühlung eine Lösung von 4,3 g Brom in 43 ccm Schwefelkohlenstoff zu, destillierte nach dem Verschwinden der roten Farbe das Lösungsmittel ab und nahm den zähflüssigen Rückstand in Schwefelkohlenstoff auf. Ließ man diese Lösung über Nacht stehen oder erhitzte sie 2 Stdn. zum Sieden und dampfte dann etwa auf die Hälfte des Volumens ein, so schieden sich in beiden Fällen etwa 2 g der weiter unten zu beschreibenden

[1]) A. **268**, 94 (1892).

Digitized by Google

α-Brom-cinnamyliden-essigsäure aus. Das Filtrat davon hinterließ beim vorsichtigen Eindunsten einen krystallinen Rückstand, den man 2—3mal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte. Die Menge der so gewonnenen *β-Brom-γ-benzal-buttersäure* betrug durchschnittlich 2 g.

Die Substanz krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, schmilzt bei 135—136° und ist in allen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1748 g Subst.: 0,3297 g CO_2, 0,0608 g H_2O. — 0,1492 g Subst.: 0,1102 g AgBr. — 0,1528 g Subst.: 0,1120 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$. Ber. C 51,8, H 4,3, Ber. 31,3.
Gef. „ 51,5, „ 3,9, „ 31,4, 31,2.

Eine alkoholische Lösung von 0,5 g Säure ließ man bei etwa 60° langsam in 40 ccm 2n-Na_2CO_3 tropfen, schüttelte die schwach milchig getrübte Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff durch und säuerte die wäßerige Schicht an. Die ausgeschiedene Säure erwies sich durch ihren Schmelzpunkt 166°—167° und durch die Mischprobe als zurückgebildete *Cinnamyliden-essigsäure.* Der Schwefelkohlenstoff hinterließ eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, der ein Bromid von Schmelzp. 145° bis 146° lieferte, also vermutlich *Phenylbutadien* war.

Riiber[1]) gibt von seiner, durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-essigsäure erhaltenen Säure vom Schmelzp. 128° gleichfalls an, daß sie durch Sodalösung in den Ausgangskörper zurückverwandelt wird.

Zur *oxydativen Spaltung* leitete man durch eine Lösung von 3 g Säure in Chloroform bei —5° 4 Stunden lang schwachprozentiges Ozon, befreite das Ozonid im Vakuum bei 20° von Chloroform, ließ es darauf mit 100 ccm Wasser zunächst etwa 1 Stunde in der Kälte stehen und erwärmte schließlich erst auf dem Wasserbad, dann zum Sieden, bis die Sauerstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Nach dem Abkühlen nahm man die Reaktionsprodukte in Äther auf, wusch mit Sodalösung, verdunstete den Äther und setzte den öligen Rückstand in Alkohol mit Semicarbazid und Natriumacetat an. Es schied sich alsbald reines *Benzaldehyd-semicarbazon* aus, das für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 223—224°

[1]) B. **44**, 2976 (1911).

Digitized by Google

schmolz. Aus dem Auszug mit Soda wurde etwas *Benzoesäure* erhalten.

cis-α-Brom-cinnamyliden-essigsäure (IVb).

Der neben der Brom-dihydro-cinnamyliden-essigsäure entstehende, in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Körper wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man die Lösung von 5 g Cinnamyliden-essigsäure in Eisessig erst mit 4,3 g Brom versetzt und dann mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat $^1/_2$ Stunde kocht. Man filtriert heiß vom Bromnatrium ab; beim Erkalten scheidet sich die *α-Brom-cinnamyliden-essigsäure* aus und kann durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig gereinigt werden.

Die Säure bildet lange, derbe, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 182—183° und löst sich leicht in Alkohol und Eisessig; schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol. Ihre Alkalisalze sind verhältnismäßig schwer löslich in Wasser; unlöslich sind das Calcium-, Barium- und Silbersalz.

0,1049 g Subst.: 0,2000 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,1114 g Subst.: 0,0817 g AgBr. — 0,2710 g Subst. verbrauchten 10,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{11}H_9O_2Br$.	Ber.	C 52,2	H 3,6	Äq.-Gew.	253
	Gef.	„ 52,0	„ 3,9	„	253.

Methylester. Da sich die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure nicht verestern ließ, digerierte man ihr Silbersalz in ätherischer Aufschlämmung 4 Stunden mit Jodmethyl, filtrierte vom Jodsilber ab und dunstete die Lösung ein. Das hinterbliebene braune Öl erstarrte im Laufe von 2 Stunden zu Krystallen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden konnten.

Derbe, farblose Nadeln vom Schmelzp. 60—61°. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,2019 g Subst.: 0,1410 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2Br$. Ber. Br 29,9 Gef. Br 29,7.

Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge wurde die Säure vom Schmelzp. 182—183° zurückgewonnen.

α,β-Dibrom-γ-benzal-buttersäure (III).

Um die Konstitution dieses, in reinem Zustand nicht erhältlichen *Dibromids* der *Cinnamyliden-essigsäure* festzustellen, gab man zu einer Lösung von 1 g dieser Säure in 50 ccm Chloroform 1,3 g Brom und leitete nach dem Verschwinden der

Digitized by Google

Farbe $1^1/_2$ Stunden Ozon hindurch, wobei die Flüssigkeit durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms zersetzte man das Ozonid durch Wasser, das die nötige Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat enthielt. Beim Abkühlen schied sich ein festes Produkt in beträchtlicher Menge ab, das an Sodalösung eine Spur *Benzoesäure* und ein *alkalilösliches Semicarbazon* abgab. Dieses konnte nach dem Ausfällen mit Salzsäure aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden und schmolz bei 247°. Nach einer Brom- und Stickstoff-Bestimmung kommt dem Körper die Formel $C_5H_6O_3N_3Br$ zu, die vermutlich in folgender Weise aufzulösen ist: $NH_2.CO.NH.N = CH.CH:CBr.CO_2H$.

1,700 mg Subst.: 0,286 ccm N (18°, 727 mm). — 0,1198 g Subst. 5,10 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,1198 g Subst.: 0,0952 g AgBr.

$C_5H_6O_3N_3Br$. Ber. N 17,8, Br 33,9.
Gef. „ 18,9, „ 34,0, 33,8.

Die Hauptmenge des alkaliunlöslichen Produktes erwies sich als *Benzaldehyd-semicarbazon* (Schmelzp. 220—222°), das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde.

Aus der Mutterlauge wurde in geringer Menge ein Körper vom Schmelzp. 248—250° isoliert, in dem möglicherweise das *Semicarbazon* des *β-Brom-akroleins vorlag.*[1])

0,0621 g Subst.: 0,0612 g AgBr.

$C_4H_6ON_3Br$. Ber. Br 41,6 Gef. Br 41,9.

Zur Darstellung des *Methylesters* der *α,β*-Dibrom-*γ*-benzalbuttersäure versetzte man eine Lösung von 3 g Cinnamylidenessigsäure-methylester in 40 ccm Schwefelkohlenstoff ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im hellen Licht mit einer Lösung von 2,55 g Brom im gleichen Mittel, wobei die Farbe des Broms sehr rasch verschwand. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verrieb man den zähflüssigen Rückstand unter Eiskühlung mit etwas absolutem Alkohol, befreite die krystallinisch erstarrte Masse durch Absaugen von geringen Mengen öliger Anteile und krystallisierte aus Benzin vom Siedep. 80—100° um.

[1]) Das in der üblichen Weise leicht erhältliche *Semicarbazon* des α-Bromakroleins krystallisiert aus viel Alkohol in schwach gelblichen schimmernden Blättchen und zersetzt sich bei 160° plötzlich unter Verkohlung.

0,1188 g Subst.: 6,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_4H_6ON_3Br$. Ber. Br 41,6 Gef. Br 41,7.

Digitized by Google

Der Körper scheidet sich aus diesem Mittel in gut ausgebildeten, großen würfelförmigen Krystallen aus, die bei 80—81° schmelzen.

0,1127 g Subst.: 0,1704 g CO_2, 0,0372 g H_2O. — 0,0964 g Subst.: 0,1044 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$.	Ber.	C 41,4	H 3,5	Br 45,9
	Gef.	„ 41,2	„ 3,7	„ 46,1.

Zur Überführung in ein *Ozonid* wurden 3 g Dibromid in 40 ccm Essigester 2 Stunden mit Ozon behandelt. Den Essigester saugte man hierauf im Vakuum ab und zersetzte das Ozonid in üblicher Weise durch Wasser, in dem 2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat aufgelöst waren. Dem entstandenen Gemisch fester Reaktionsprodukte entzog man durch Soda 0,2 g *Benzoesäure* und 0,3 g des Semicarbazons einer Säure, das bei 247° schmolz und identisch war mit dem oben erwähnten *Semicarbazon* des *Halbaldehyds* einer *einfach gebromten Fumar-* oder *Maleinsäure*. Der alkaliunlösliche Teil der Reaktionsprodukte bestand zum größten Teil aus dem *Semicarbazon* des *Benzaldehyds* (1,2 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 223—224° schmolz. Die Mutterlauge hinterließ beim Eindunsten eine bromhaltige Substanz, die aus wenig Alkohol in glänzenden Schuppen krystallisierte und bei 214—215° schmolz. Einer Brombestimmung zufolge lag in dieser Verbindung das *Semicarbazon* des *Methylesters* der eben genannten *Aldehydsäure* vor.

0,0610 g Subst.: 0,0451 g AgBr.

$C_6H_8O_2N_3Br$.	Ber. Br 32,0	Gef. Br 31,5.

Dementsprechend ließ sich der Körper durch gelindes Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge in das Semicarbazon vom Schmelzp. 247° verwandeln.

Der Benzaldehyd bildete immer das Hauptprodukt der Reaktion; die Menge der anderen Substanzen wechselte.

Als man im Sonnenlicht zu einer Lösung von 1 g Dibromid (80—81°) in Schwefelkohlenstoff eine gleichartige Lösung von Brom zutropfen ließ, blieb nach Zugabe von 0,46 g Brom die Farbe bestehen. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der feste Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Der erhaltene Körper bildete weiße, glänzende Blättchen

Digitized by Google

und schmolz bei 148—149°. Hinrichsen[1]) gewann das gleiche *Tetrabromid*, das als *α,β,γ,δ-Tetrabrom-δ-phenyl-buttersäure* bezeichnet werden kann, in Nadeln und fand den Schmelzpunkt bei 150°.

trans-α-Brom-cinnamyliden-essigsäure (IVa).

5 g des zweifach gebromten Esters vom Schmelzp. 80—81° löste man in Aceton, gab etwas Phenolphthalein hinzu und ließ so lange n-Natronlauge zutropfen, bis eine bleibende Rotfärbung entstand. Hierzu waren 14,4 ccm der Lauge erforderlich. Auf Zusatz von Wasser fiel ein Öl aus, das man in Äther aufnahm und mit Chlorcalcium trocknete. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das sich weder in den festen Zustand überführen, noch destillieren ließ. Es wurde daher im rohen Zustand analysiert.

0,0991 g Subst.: 0,0715 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$. Ber. Br 29,9 Gef. Br 30,7.

Zur *Verseifung* kochte man den Ester 1 Stunde mit alkoholischer Lauge, fällte darauf die Säure aus und krystallisierte sie aus Eisessig um.

Die *trans-α-Brom-cinnamyliden-essigsäure* bildet derbe Nadeln oder Prismen, die stets schwach grünlich-gelb gefärbt sind, schmilzt bei 194° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere *cis*-Verbindung, nur ist sie in allen Mitteln etwas schwerer löslich als diese. Ein Gemisch beider Säuren zeigt je nach dem Mengenverhältnis eine Schmelzpunktserniedrigung von 20—25°.

0,0977 g Subst.: 0,1848 g CO_2, 0.0352 g H_2O. — 0,0978 g Subst.: 0,0721 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br$. Ber. C 52,2 H 3,6 Br 31,6
Gef. „ 51,6 „ 4,0 „ 31,5.

Zur *Veresterung* der Säure erhitzte man eine Mischung von 1 g Säure, 15 g Methylalkohol und 1 g Schwefelsäure 7 Stunden zum Sieden. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das ebensowenig wie das frühere Präparat fest wurde, aber den richtigen Bromgehalt besaß.

0,1030 g Subst.: 0,0729 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$. Ber. Br 29,9 Gef. Br 30,1.

[1]) **A. 336**, 222 (1904).

Digitized by Google

Bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge entstand wieder die Säure vom Schmelzp. 194°; eine Umlagerung in die stereoisomere Säure war also bei den verschiedenen Operationen nicht eingetreten.

γ-Brom-cinnamyliden-malonsäure.

Durch Anlagerung von 1 Molekül Brom an den Cinnamyliden-malonsäure-dimethylester entsteht, wie Hinrichsen[1]) fand und wir bestätigen können, ein bei 93° schmelzendes *γ,δ-Dibromid.*

3 g dieses Dibromids in 25 ccm absolutem Albohol wurden mit 0,75 g Kaliumacetat $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit hatten sich 0,58 g, statt ber. 0,6 g Bromkalium abgeschieden. Man dampfte das Filtrat etwa auf die Hälfte ein und krystallisierte den beim Abkühlen ausgefallenen festen Körper — etwa 2 g — aus Alkohol um.

Der *γ-Brom-cinnamyliden-malonsäure-dimethylester* (VI) krystallisiert in langen, flachen Nadeln, schmilzt bei 86,5—88,5° und ist in den üblichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Benzin und Petroläther, leicht löslich.

0,0969 g Subst.: 0,1824 g CO_2, 0,0374 g H_2O. — 0,1038 g Subst.: 0,0595 g AgBr.

$C_{14}H_{18}O_4Br$.	Ber.	C 51,7	H 4,0	Br 24,6
	Gef.	„ 51,4	„ 4,3	„ 24,4.

3 g des Esters in 40 ccm Essigester behandelte man $1^1/_2$ Stunden mit Ozon und arbeitete darauf das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise auf. Die ätherische Lösung der Spaltprodukte schüttelte man mit Soda durch. Beim Ansäuern des Auszugs fiel eine sehr geringe Menge *Benzoesäure* aus. Eine Probe des Filtrats von dieser Fällung versetzte man mit Calciumchlorid und Natriumacetat und erhielt eine reichliche Abscheidung von *Calciumoxalat.* Zur Hauptmenge des Filtrats gab man salzsaures p-Nitrophenyl-hydrazin. Nach etwa 4 Stunden hatte sich eine gelbe Substanz teils flockig, teils krystallinisch abgeschieden, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben, warzenförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 202° herauskam.

Da man in der Substanz das *p-Nitrophenylhydrazon* der *Mesoxalsäure* vermutete, setzte man eine Lösung von 1 g mesoxal-

[1]) B. 37, 1125 (1904).

Digitized by Google

saurem Barium mit 4 ccm verdünnter Salzsäure = 0,3 g Chlorwasserstoff und 0,75 g salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin an. Nach 2 Stunden begann die Abscheidung des Hydrazons, das nach weiteren 2 Stunden abgesaugt und 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das *Hydrazon* bildet intensiv gelbgefärbte, zu warzenartigen Büscheln vereinigte kleine Prismen oder Nädelchen und schmilzt unter gänzlicher Zersetzung bei 202°. Ein Gemisch beider Präparate besaß den gleichen Schmelzpunkt.

0,0836 g Subst.: 12,2 ccm N (19°, 751 mm).

$C_9H_7O_6N_3$. Ber. N 16,6 Gef. N 16,5.

Die *Verseifung* des Dimethylesters der Brom-cinnamylidenmalonsäure zur freien Säure gelang nicht.

β-Oxy-γ-brom-γ-benzal-buttersäure (VII).

Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man ein Gemisch von 10 g α-Brom-zimtaldehyd, 6 g Malonsäure und 6 g reinstem Pyridin in einem mit Steigrohr versehenen Kolben so lange im Kochsalzbad auf 105—106°, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt, was meist nach 3—$3^1/_2$ Stunden der Fall ist. Zur Erzielung guter Ausbeuten empfiehlt es sich, die Temperatur rasch auf die angegebene Höhe zu bringen und nicht unnötig lang zu erhitzen. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt nimmt man in Äther auf, zieht die Oxysäure durch Sodalösung aus, schüttelt diese Lösung nochmals mit Äther durch und fällt dann die Säure durch Salzsäure aus, wobei sie sich ölig abscheidet. Trocknet man sie in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat und verjagt dann den Äther, so hinterbleibt die Oxysäure zwar zunächst wieder als Öl, erstarrt aber rasch, wenn man sie unter Eiskühlung mit Toluol verreibt, und läßt sich dann aus Toluol umkrystallisieren.

Der Körper bildet derbe, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 113—114° und ist in allen gebräuchlichen Mitteln, außer Wasser und Petroläther, leicht löslich. Obwohl die Substanz schneeweiß war und ihren Schmelzpunkt bei häufigem Umkrystallisieren aus verschiedenen Mitteln nicht änderte, war sie den Analysen zufolge nicht ganz rein.

0,1035 g Subst.: 0,1846 g CO_2, 0,0433 g H_2O. — 0,1474 g Subst.: 0,0991 g AgBr. — 0,1174 g Subst.: 0,0789 g AgBr. — 0,1108 g Subst.: 0,0739 g AgBr.

Digitized by Google

$C_{11}H_{11}O_3Br$. Ber. C 48,7 H 4,1 Br 29,5
Gef. „ 48,6 „ 4,7 „ 28,6, 28,6, 28,4.

γ-Brom-cinnamyliden-essigsäure (VIII).

10 g der Oxysäure wurden mit einer Mischung von 75 ccm konz. Salzsäure und 35 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Die Säure schmolz dabei zu einem zähflüssigen Öl, das nach etwa $^1/_2$ Stunde plötzlich zu einer knollenförmigen festen Masse erstarrte. Beim Erkalten schieden sich noch reichliche Mengen grau-weißer Nadeln ab. Aus Eisessig krystallisierte die Substanz in dünnen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbad zu einem weißen Pulver zerfielen. Die Ausbeute betrug 8,5 g.

Auch diese Verbindung konnte durch Umkrystallisieren nicht völlig rein erhalten werden, obwohl sie einen scharfen und konstanten Schmelzpunkt — bei 137,5—138,5° — besaß. Erst als man die Säure in ihre *Ester* verwandelte und aus diesen wieder abschied, gelang es Präparate zu gewinnen, die sich bei der Analyse als rein erwiesen.

0,1228 g Subst.: 0,2370 g CO_2, 0,0427 g H_2O. — 0,1201 g Subst.: 0,0889 g AgBr.

$C_{11}H_9O_3Br$. Ber. C 52,2 H 3,6 Br 31,6
Gef. „ 52,6 „ 3,9 „ 31,5.

Auch der Schmelzpunkt der reinen *γ-Brom-cinnamyliden-essigsäure* lag bei 137,5—138,5°. In Alkohol, Äther und Essigester ist der Körper sehr leicht löslich; in Chloroform, Benzol, Benzin und heißem Wasser mäßig; fast unlöslich in Petroläther.

Methylester. Wurde in der üblichen Weise mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt. Glasglänzende, breite Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 59—60°.

0,1076 g Subst.: 0,0742 g AgBr.
$C_{12}H_{11}O_3Br$. Ber. Br 29,9. Gef. Br 29,3.

Äthylester. Wurde entsprechend dargestellt. Verfilzte, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 56—57°.

0,1502 g Subst.: 0,1007 g AgBr.
$C_{13}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 28,4. Gef. Br 28,5.

Die *Verseifung* dieses Esters muß sehr vorsichtig vorgenommen werden; vor allem darf die Temperatur nicht über 40°

Digitized by Google

steigen, da sonst eine ölige Substanz, vermutlich ein Lacton, als Nebenprodukt entsteht. Glatt verläuft die Verseifung, wenn man den Ester in der 10—15 fachen Menge 2 prozentiger alkoholischer Natronlauge löst und das Gemisch 2—3 Stunden auf 30—40° erwärmt.

α,β,γ-Tribrom-γ-benzal-buttersäure (IX).

Zur Darstellung dieses Körpers gibt man zu einer eiskalten Lösung von γ-Brom-cinnamyliden-essigsäure in Chloroform die äquimolekulare Menge Brom im gleichen Mittel. Im Licht entfärbt sich die Mischung rasch. Man läßt bei Zimmertemperatur eindunsten, saugt den farblosen, festen Rückstand ab und reinigt die Substanz dadurch, daß man sie in wenig Chloroform aufnimmt und durch Zusatz des gleichen Volumens Petroläther wieder ausfällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper rein.

Das *Tribromid* bildet kleine, blendend weiße Nädelchen, die bei 146—147° schmelzen und in allen organischen Mitteln, außer Benzin, leicht löslich sind. Beim Erwärmen seiner Lösungen verliert es leicht Bromwasserstoff; ebenso wird es durch Natronlauge oder Soda zersetzt.

0,1122 g Subst.: 0,1537 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br_3$. Ber. Br 58,1. Gef. Br 58,3.

Zur *oxydativen Spaltung* behandelte man die Substanz in Essigester mit Ozon und zersetzte das Bromid in der üblichen Weise. Aus dem Gemisch der Spaltprodukte gelang es nur *Benzaldehyd* in Gestalt seines Semicarbazons zu isolieren. Die sauren Bestandteile stellten eine stark halogenhaltige zähe Schmiere dar, aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Benzoesäure war nicht entstanden.

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge VI;

von *Heinrich Wieland.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 27. August 1923.)

1. Über die Sauerstoffaktivierung durch metallisches Kupfer;

von *Heinrich Wieland*, *August Wingler* und *Helene Rau.*

Wenn man die verdünnte wäßrige Lösung einer beliebigen Carbonsäure mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver schüttelt, so treten schon bei Raumtemperatur in einer dem Schüttelapparat vorgeschalteten Barytwasservorlage erhebliche Mengen von Baryumcarbonat auf. Nicht nur Säuren, die wie Oxalsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Äpfelsäure von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden, spalten hierbei Kohlendioxyd ab, selbst Essigsäure und Benzoesäure werden in merkbarem Umfang im gleichen Sinne verändert. Neutrale Substanzen, wie Alkohol oder Traubenzucker verhalten sich allein vollkommen passiv, verfallen aber ebenfalls der Verbrennung, wenn sie gleichzeitig mit einer Säure der Wirkung von Kupfer und Sauerstoff unterworfen werden. Schon daraus ergibt sich, daß das Kupfer eine andere Rolle spielt, als das Palladiumschwarz, dessen Funktion als Katalysator in mehreren Arbeiten dahin sicher gestellt worden ist, daß es Wasserstoff aktiviert und ihn auf Sauerstoff als Acceptor überträgt. Das Fehlen der Oxydationswirkung gegenüber dem Traubenzucker im Falle des Kupfers beleuchtet klar die andersartige Wirkungsweise. Dazu kommt, daß sich bei Verwendung von Kupfer nicht wie dort der molekulare Sauerstoff durch einen andern Wasserstoffakzeptor, wie Chinon ersetzen läßt.

Bei der Autoxydation mit Kupfer geht Metall in Lösung. Die Sauerstoffübertragung ist an die Salzbildung gebunden; das metallische Kupfer vermag den Sauerstoff an sich nicht zu aktivieren.

Digitized by Google

Die Lösung des Kupfers in Säuren kann nur in Form einer gekoppelten Reaktion erfolgen, da seine Elektroaffinität geringer ist, als die des Wasserstoffs, Cu also H′ nicht entladen kann. Moritz Traube[1]) hat schon vor langer Zeit gezeigt, daß Kupfer bei Gegenwart von Sauerstoff von verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Hydroperoxyd gelöst wird:

$$Cu + SO_4{<}^{H}_{H} + \overset{O}{\underset{O}{\vdots}} \rightarrow CuSO_4 + \overset{HO}{\underset{HO}{\cdot}}$$

Die Affinität der Reaktion $2H + O_2 \rightarrow HO—OH$ läßt die Umsetzung zustande kommen.

Die erste Phase der hier behandelten Reaktion verläuft gleichartig. Die Lösungstension des Kupfers wird wie dort gehoben durch die Energie der Hydroperoxydbildung.

Der molekulare Sauerstoff wirkt bis hierher lediglich als Wasserstoffacceptor. Wir können ihn ohne weiteres ersetzen durch andere Acceptoren, wie Chinon, Methylenblau, Kaliumpersulfat. Auch so geht Kupfer in Lösung, und die äquivalente Menge Wasserstoff bildet Hydrochinon (bzw. Chinhydron), Leukomethylenblau, saures Sulfat. *Aber die Oxydationswirkung*, die zu Anfang erwähnt wurde, *bleibt aus*, wenn das Kupfer bei Abwesenheit von molekularem Sauerstoff in Lösung geht.

Die reduzierende Wirkung von Metallen wie Zink oder Eisen im neutralen wäßrigen Medium beruht auf dem Ersatz von Sauerstoff durch einen Wasserstoffacceptor, nämlich den zu reduzierenden Stoff. So wird Chinon unter Stickstoff schon durch Zinkstaub und Wasser hydriert. Hierher gehört auch die Bamberger-Wohlsche Methode der Reduktion von Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin. Die strenge Durchführung derartiger Methoden unter Luftausschluß könnte in manchen Fällen von Vorteil sein.

Die starke Oxydationswirkung, die wir in jedem System Kupfer, Sauerstoff und H′ — es genügt schon die Wasserstoffionenkonzentration einer verdünnten Cuprisalzlösung — beobachten, setzt erst ein, wenn Kupfer in Lösung gegangen ist. Es ist aber nicht der Sauerstoff, vielmehr das in der ersten Phase gebildete Hydroperoxyd, das die starke Oxydationswirkung ausübt und zwar im Zusammenwirken mit Cuprosalz.

[1]) B. 18, 1887 (1885).

Digitized by Google

Schon durch die Arbeiten von M. Traube ist bekannt, daß Hydroperoxyd durch Cuprosalze aktiviert wird, und zwar nimmt man an, daß hierbei ein labiles Kupferperoxyd von hoher Sauerstoffspannung entsteht.

Wir haben zuerst den Nachweis geführt, daß wir mit Cuprosalz–Hydroperoxyd die gleichen Oxydationswirkungen wie mit Kupfer–Sauerstoff erreichen.

Unsere Bemühungen, die reaktionsfähige Oxydationsstufe des Kupfers in dem Derivat des Cuprochlorids zu isolieren, sind nicht von Erfolg gewesen. Wenn dieses Salz in wäßriger Suspension unter Eiskühlung mit Hydroperoxyd zur Reaktion gebracht wird, so tritt sehr bald ein braungelbes Einwirkungsprodukt auf, das die beschriebenen starken Oxydationswirkungen ausübt. Seine Isolierung scheitert an seiner Zersetzlichkeit. Nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension dunkler und wird schließlich schwarzbraun, ohne daß merkliche Mengen von Sauerstoff entwickelt werden. Was sich jetzt durch Filtrieren und rasches Trocknen fassen läßt, ist in der Hauptsache das von L. Moser[1]) beschriebene *Kupferperoxyd*, von dem wir einwandfrei nachgewiesen haben, daß es nicht der Träger der starken Oxydationswirkung ist. Dieses Kupferperoxyd von der Zusammensetzung $Cu_2O_3 + H_2O$ (nach Moser) halten wir für ein Peroxydhydrat von der Konstitution HOCu.O.O.CuOH, da es durch direkte Anlagerung von Hydroperoxyd an Kupferoxyd entsteht, durch Säure sofort in Cuprisalz und Hydroperoxyd zerlegt wird und als Oxydationsmittel nicht anders wirkt als Hydroperoxyd selbst. Im Gebiet der übertragenden Oxydationswirkung des Kupfers spielt es sicher keine Rolle.

Über die chemische Natur der wirksamen Zwischenstufe können wir nur sagen, daß sie direkt aus Cuprosalz und Hydroperoxyd entstehen muß und daß sie im Gange der Reaktion in Cuprisalz umgewandelt wird. Es liegt am nächsten, sie als Cuproperoxyd aufzufassen, entstanden etwa nach der Gleichung:

$$CuR^{2}) + HO.OH \rightarrow RCu\begin{matrix}H\\\diagup\\O.OH\end{matrix} \rightarrow Cu{-}O.OH \text{ oder } Cu\begin{matrix}OH^{3})\\\diagup\\=O\end{matrix} + HR.$$

[1]) Z. a. Ch. 54, 121 (1907); 86, 380 (1914). [2]) R = Säureanteil.

[3]) Auch an ein basisches Salz $Cu\lessdot^{R}_{O}$ wäre zu denken.

Digitized by Google

Von einer katalytischen Wirkung des Kupfers im strengen Sinne kann bei den hier behandelten Reaktionen, die wir auch präparativen Zwecken nutzbar zu machen bestrebt sind, schon auf Grund ihres Verlaufs nicht die Rede sein. Quantitative Versuche, die nachstehend angeführt sind, haben denn auch gezeigt, daß nur ein Teil des aktivierten Sauerstoffs zur Oxydation des organischen Materials hergegeben wird, der Rest aber Cuprosalz in Cuprisalz überführt. Vor allem aber büßt das peroxydische oder höherwertige Kupfer nach Abgabe eines Sauerstoffäquivalentes als Cuprisalz sein Oxydationsvermögen ein.

Die interne Oxydation erfolgt naturgemäß ausschließlich in dem System Kupfer—Sauerstoff—nicht oxydierbare Säure (z. B. Schwefelsäure). Welcher Anteil Sauerstoff auf andere in der Lösung vorhandene oxydierbare Stoffe übertragen wird, das hängt von den Konzentrationsverhältnissen, vor allem aber von der Leichtigkeit des oxydativen Angriffs ab. Einige Beispiele, wie Oxalsäure, Essigsäure, Benzoesäure sind von uns quantitativ untersucht worden.

Die sauerstoffaktivierende Wirkung des Kupfers beschränkt sich indessen nicht auf die durch unsere Arbeit klargestellte Reaktionsserie:

Kupfer + Sauerstoff + Säure → Cuprosalz + Hydroperoxyd,
Cuprosalz + Hydroperoxyd → Cuproperoxyd.

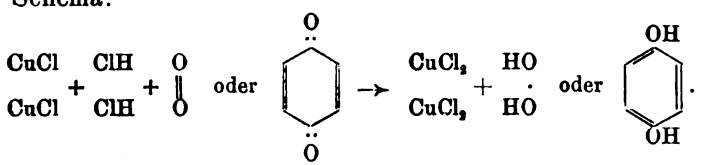
Wir haben außerdem noch die anscheinend bisher nicht wahrgenommene Tatsache festgestellt, daß Cuprosalz nicht nur Hydroperoxyd, sondern auch *molekularen Sauerstoff* aktiviert. Die Oxydationswirkung, die der Autoxydation von Cupro- zu Cuprisalz innewohnt, kommt an Stärke derjenigen der zuerst behandelten Reaktion nahe. Nicht nur Oxalsäure, sondern auch Essigsäure und selbst Benzoesäure werden mit erheblicher Geschwindigkeit zu Kohlendioxyd verbrannt, wenn man ihre Lösungen beispielsweise mit Cuprochlorid bei Raumtemperatur unter Sauerstoff schüttelt.

Die Umwandlung von Cupro- in Cuprisalz geht nun bei Gegenwart von Säure auch sauerstofflos vor sich. Fügen wir zu dem Gemisch Cuprochlorid–Oxalsäure die dem Cuprosalz äquivalente Menge Chinon und schütteln unter Stickstoff, so entsteht ebenfalls Cuprisalz, und das Chinon wird zu Hydro-

Digitized by Google

chinon hydriert. Anwesende organische Säure wird in diesem Falle natürlich nicht angegriffen, sie beteiligt sich lediglich an der Salzbildung.

Der Umstand, daß wir den molekularen Sauerstoff bei der Überführung des einwertigen in zweiwertiges Kupfer durch den Wasserstoffacceptor Chinon ersetzen können, zeigt, daß eine ganz analoge Reaktion vorliegt, wie sie oben für die Lösung des metallischen Kupfers gekennzeichnet wurde. Wie dort handelt es sich um die Bindung von Wasserstoff, sei es durch molekularen Sauerstoff, sei es durch Chinon. Es ergibt sich daher eine gleichartige Formulierung des Vorgangs gemäß dem Schema:



Ebensowenig wie bei der Autoxydation des metallischen Kupfers ist es für dieses zweite Stadium der Reaktion möglich, das intermediär auftretende Hydroperoxyd als solches nachzuweisen; es wird zu rasch von weiterem Cuprosalz in der erörterten Weise aktiviert und für den Fortgang der Oxydation verbraucht. Der heftige Angriff, den oxydierbare Stoffe im Bereich der Umsetzung erfahren, zeigt seine Gegenwart an.

Die Angabe von M. Traube[1]), daß beim Schütteln einer schwach salzsauren CuCl-Lösung mit Luft Hydroperoxyd nachweisbar sei, können wir nicht bestätigen. Es werden im Gegenteil geringe Mengen von H_2O_2 durch Cuprochlorid auch in ganz verdünnter Lösung fast augenblicklich zerstört.

Mit der gegebenen Deutung des Reaktionsverlaufs ist das Wesen der aktivierenden Wirkung des Kupfers und der Cuprosalze und zwar nicht nur gegenüber Sauerstoff, sondern auch gegenüber Hydroperoxyd auf die *eine* Reaktion der Bildung einer oxydativ kräftigen Kombination von Cuprosalz und Hydroperoxyd zurückgeführt.

Es kann kaum zweifelhaft sein, daß die durch Kupfersalze beschleunigte Autoxydation der schweflichen Säure, die zuerst

[1]) B. 15, 671 (1882).

Digitized by Google

Lothar Meyer[1]) beobachtet hat, ebenfalls hierher gehört. Das Gleiche möchten wir für den Deacon-Prozeß annehmen.

Das Bild der Reaktionsmöglichkeiten vervollständigt sich noch durch eine kurze Betrachtung des Verhaltens von Hydroperoxyd zum Kupfer selbst. Mit Kupferpulver in wäßriger Suspension findet kaum wahrnehmbare Umsetzung statt. In saurer Lösung aber sofort, und zwar spielt hier das Hydroperoxyd fürs erste die gleiche Rolle wie auch der Sauerstoff; es dient als Acceptor für das entladene Wasserstoffion und wird von ihm zu Wasser hydriert. Jetzt haben wir Cuprosalz und (überschüssiges) H_2O_2 in der Lösung und damit die starke Oxydationswirkung, wie sie hier näher untersucht ist.

a) Die Oxydation einiger organischer Säuren (A. Wingler).

Die ersten Versuche, die wir wiedergeben, sind in stark verdünnter Lösung bei 20° durchgeführt. Sie sollen die Intensität der Wirkung zeigen, die vorerst bloß an dem Betrag der CO_2-Bildung festgestellt wird. Hier ist der verbrauchte Sauerstoff nicht gemessen worden, auch fehlt das Studium der Oxydationsprodukte, die zwischen Ausgangsstoff und Kohlendioxyd liegen.

Als Apparatur diente die vielfach bewährte Schüttelbirne, die durch ein seitlich eingeschmolzenes Einleitungsrohr mit dem Sauerstoffgasometer verbunden war; vorgelegt waren zwei mit kalt gesättigtem Barytwasser beschickte Péligot-Röhren. Das verwendete Kupfer (Kupferbronze C) enthält ganz geringe Mengen von Kupfercarbonat, die vernachlässigt werden konnten. Temperatur etwa 20°.

1. *Essigsäure.* 50 ccm einer 1-proc. Lösung (= 0,5 g) gaben, mit 1 g Kupferbronze geschüttelt, nach 3 Stunden 0,016 g CO_2.

2. *Brenztraubensäure.* 50 ccm 0,902-proc. Lösung (= 0,451 g) lieferten unter den gleichen Bedingungen nach 4 Stunden 0,114 g CO_2. In der Lösung war Essigsäure nachzuweisen. Es sind 51 Proc. der Theorie zu Essigsäure und CO_2 oxydiert worden.

3. *Bernsteinsäure.* 20 ccm einer 1-proc. Lösung (= 0,2 g). 1 g Kupferbronze. Nach 3 Stunden 0,0078 g CO_2.

4. *Äpfelsäure.* Bedingungen genau wie unter 3. Erhalten 0,0466 g CO_2, auf 1 Mol CO_2 berechnet = 71 Proc. der Theorie.

5. *Benzoesäure.* Ebenso. 0,0036 g CO_2.

---

[1]) B. 20, 3058 (1887), s. a. A. Titoff, Ph. Ch. 45, 641 (1903).

Digitized by Google

6. *Milchsäure, Malonsäure, Fumarsäure, Citronensäure* reagieren sehr rasch unter starker CO_2-Entwicklung.

b) Quantitative Versuche (H. Rau).

Es wurden jeweils 15—20 ccm der 1—10-proz. Säurelösungen mit 0,1—1,0 g Kupferbronze bei Raumtemperatur in einer Birne von etwa 150 ccm Fassungsraum unter Sauerstoff geschüttelt. An dem Sauerstoffbehälter, einem graduierten Zylinder, der mit der Schüttelbirne verbunden war, ließ sich die aufgenommene Gasmenge ablesen. Das Ableitungsrohr der Birne stand mit 2 Barytwasservorlagen in Verbindung; während des Schüttelns war diese Verbindung durch einen Hahn geschlossen. Nachdem das Kupfer umgesetzt war — in der Hauptsache war dies nach $1^1/_2$ Stunden der Fall —, wurde der Sauerstoffverbrauch abgelesen. Dann wurde das gebildete Kohlendioxyd durch Sauerstoff in die Vorlagen getrieben. Durch erneutes Schütteln stellte man fest, ob noch Sauerstoffaufnahme erfolgt, verdrängte dann nochmals, bestimmte die gebildete Kohlensäure durch Titration des abfiltrierten Baryumcarbonats und addierte ihr Gasvolumen den abgelesenen ccm Sauerstoff hinzu, da ja dessen Ablesung bei Gegenwart des entstandenen Kohlendioxyds erfolgt war. Ein greifbarer Fehler liegt hier in der Löslichkeit dieses Gases. Da aber die Flüssigkeitsmenge in der Birne gering war und auch der Partialdruck von CO_2 in dem verhältnismäßig großen Gasraum in unseren Ansätzen niedrig gehalten wurde, so haben wir auf die übrigens leicht anzubringende Korrektur verzichtet. Die Genauigkeit dieser bequemen Arbeitsmethode hat bisher unseren Ansprüchen genügt; die Fehlergrenze liegt bei 2—3 Proz. der Theorie.

Es war zuerst festzustellen, daß die Autoxydation organischer Verbindungen in Gegenwart von Kupferpulver keine katalytische Reaktion ist, daß vielmehr das Kupfermetall in Cuprisalz übergeht und daß damit die Sauerstoffübertragung ihr Ende findet. Als zweckmäßigstes Material benutzten wir Oxalsäure. Da sie unmittelbar zu CO_2 oxydiert wird, war hier die Bilanz der Oxydation ganz eindeutig zu erheben.

Es ist oben angenommen worden, daß die Oxydationswirkung von einer Verbindung aus Cuprosalz und Hydroperoxyd ausgehe, die unter Ab-

Digitized by Google

gabe von einem Äquivalent Sauerstoff in Cuprisalz umgewandelt werde. Der maximal mögliche Betrag an gebildeten Kohlendioxyd leitet sich aus folgenden Gleichungen ab:

a) $4Cu + 2C_2O_4H_2 + 2O_2 \rightarrow 2C_2O_4Cu_2 + 2H_2O_2$,

b) $C_2O_4Cu_2 + 2H_2O_2 \rightarrow C_2O_4H_2 + 2CuO_2H$,

c) $2CuO_2H + 3C_2O_4H_2 \rightarrow 2C_2O_4Cu + 2CO_2 + 4H_2O$.

a+b+c) $4Cu + 4C_2O_4H_2 + 2O_2 \rightarrow 2C_2O_4Cu + C_2O_4Cu_2 + 2CO_2 + 4H_2O$ (I).

d) $2C_2O_4Cu_2 + 2C_2O_4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4C_2O_4Cu + 2H_2O_2$,

e (=b) $C_2O_4Cu_2 + 2H_2O_2 \rightarrow C_2O_4H_2 + 2CuO_2H$,

f (=c) $2CuO_2H + 3C_2O_4H_2 \rightarrow 2C_2O_4Cu + 2CO_2 + 4H_2O$.

(d+e+f) $3C_2O_4Cu_2 + 4C_2O_4H_2 + 2O_2 \rightarrow 6C_2O_4Cu + 2CO_2 + 4H_2O$ (II).

3×I+II $3Cu + 4C_2O_4H_2 + 2O_2 \rightarrow 3C_2O_4Cu + 2CO_2 + 4H_2O$ (III).

Wie man sieht, wäre in diesem Falle der oxydative Quotient $\left(\frac{CO_2}{O_2}\right) = 1$. In Wirklichkeit ist er erheblich kleiner als dieser Wert und zwar deshalb, weil das hypothetische Cuproperoxyd, das oben der Einfachheit wegen als CuO_2H formuliert ist, mit vorhandenem Cuprosalz gleichzeitig im Sinne der Gleichung:

$C_2O_4Cu_2 + 3C_2O_4H_2 + 2CuO_2H \rightarrow 4C_2O_4Cu + 4H_2O$ (IV)

reagiert, wie dies bei Gegenwart einer nicht oxydierbaren Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) ausschließlich der Fall ist.

Aus (III) geht hervor, daß der quantitative Effekt der bearbeiteten Reaktion gering ist, da bei der Autoxydation von 3 Atomen Kupfer im besten Falle 2 Äquivalente Sauerstoff für fremde Zwecke aktiviert werden.

Kontrolle der Sauerstoffabsorption mit Kupfer (a) und Cuprochlorid (b) allein.

a) 0,2 g Kupferbronze wurden in 15 ccm Wasser, denen 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt war, 2 Stunden lang unter Sauerstoff geschüttelt.

Verbrauchte O_2-Menge (red.): 34,4 ccm

Berechnete „ „ 35,3 „

b) 0,3115 g CuCl (entsprechend 0,2 g Cu) nahmen unter den gleichen Bedingungen innerhalb einer halben Stunde 16,9 ccm O_2 auf, berechnet 17,6 ccm.

Die Oxydation der Oxalsäure.

a) Mit Kupfer und Sauerstoff.

Versuch 1. 0,6 g kryst. Oxalsäure, 0,2 g Kupferbronze, 20 ccm Wasser. Dauer 3½ Stunden.

Digitized by Google

O_2-Verbrauch 40,8 ccm; gebildetes CO_2: 0,0474 g = 24,1 ccm,
für die Oxydation des Kupfers berechnet O_2: 35,3 ccm
„ „ Bildung der 24,1 ccm CO_2 „ „ : 6 „

41,3 „ ; $\frac{CO_2}{O_2} = 0{,}59$.

Versuch 2. Ansatz wie bei 1. Dauer 8 Stunden.

O_2-Verbrauch: 43,7 ccm; geb. CO_2: 0,053 g = 26,8 ccm,
„ „ ber. 42,0 „ . $\frac{CO_2}{O_2} = \frac{26{,}8}{43{,}7} = 0{,}613$.

Bei der Autoxydation von 0,2 g Kupfer können nach Gleichung III 47,4 ccm CO_2 entstehen. Wir finden in den beiden Versuchen 51 und 56,5 Proz. dieser Menge.

Die nicht umgesetzte Oxalsäure wurde zur Kontrolle ebenfalls bestimmt und zwar wurde sowohl das Filtrat vom unlöslichen Cupri-oxalat, wie auch dessen Gehalt durch Titration mit $^n/_{10}$-Permanganat festgestellt.

$C_2O_4H_2 . 2H_2O$ unverändert gefunden 0,5220 g
„ zu CO_2 oxydiert 0,0759 g

0,5979 g; Einsatz 0,6 g

b) Mit Cuprochlorid und Sauerstoff.

0,6 g Oxalsäure, 0,3115 g CuCl (entsprechend 0,2 g Cu), 16 ccm Wasser. Dauer 3 Stunden.

O_2-Verbrauch 19,61 ccm; geb. CO_2: 0,023 g = 11,7 ccm,
„ „ ber. 20,5 „ (für 0,3115 g CuCl 17,6; für 11,7 ccm CO_2: 2,9 ccm).
$\frac{CO_2}{O_2} = 0{,}597$ (vgl. dazu Gleichung II auf S. 192).

Die Versuche a) und b) zeigen, daß ungefähr gerade die Hälfte an Sauerstoff durch CuCl gegen Oxalsäure aktiviert wird, wie von Kupfer; der Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ ist bei beiden Reaktionen praktisch gleich. Dadurch erhält die oben wiedergegebene Auffassung über den gleichartigen Reaktionsverlauf eine starke Stütze.

c) Mit Cuprochlorid und Hydroperoxyd unter Stickstoff.

Hier sollte die Gleichartigkeit des Oxydationsprozesses mit der Autoxydation des metallischen Kupfers, wie sie auseinandergesetzt ist, dargetan werden.

Es wurden 5 ccm einer 2-proc. H_2O_2-Lösung (= 1 Mol) in den bisher angewandten Ansatz (0,6 g Oxalsäure, 0,3115 g CuCl, 16 ccm H_2O) sehr langsam eingetropft. Die Konzentrationsverhältnisse der Grundreaktion lassen sich dadurch naturgemäß nicht vollkommen nachahmen, jedoch liegt

Digitized by Google

der Betrag des entstandenen Kohlendioxyds durchaus im Rahmen des Erwarteten. Es wurden bei diesem Versuch 0,0384 g CO_2 gebildet.

Ein zweiter Versuch mit 0,422 g CuCl u. 0,1450 g H_2O_2 lieferte 0,042 g CO_2.

Versuche mit Essigsäure.

a) 1. 15 ccm 5-proc. Essigsäure, 0,2 g Kupferpulver, 6 Stunden unter Sauerstoff geschüttelt.

Gebildetes CO_2: 0,012 g.

2. Zwei weitere Versuche wurden in größerer Konzentration durchgeführt.

30 ccm 10-proc. Essigsäure, 1 g Kupfer. Dauer 12 Stunden. O_2-Verbrauch 206,3 ccm. Gebildetes CO_2: 0,0528 g = 26,9 ccm.

Für den Übergang $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ sind 175 ccm Sauerstoff erforderlich, für das gebildete CO_2 26,9, in summa 201,9.

20 ccm 9-proc. Essigsäure, 0,5 g Kupfer. Dauer 7 Stunden.

O_2-Verbrauch 110,2 ccm; gebildetes CO_2: 0,0345 g = 17,6 ccm. Vom Sauerstoff treffen auf das Kupfer 88 ccm, auf die Essigsäure 17,6 ccm, in summa 105,6.

Nach $CH_3 \cdot COOH + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$ sollte für das Kohlendioxyd die gleiche Raummenge O_2 verbraucht worden sein. Wir finden in beiden Versuchen nicht unbeträchtlich mehr und zwar 4,4 und 4,6 ccm. Der Überschuß zeigt Zwischenprodukte der Oxydation an, die in der Lösung auch angetroffen, aber noch nicht ausführlich untersucht sind.

Gemäß der Reaktionsgleichung:

$$12\,Cu + 25\,CH_3 \cdot COOH + 8\,O_2 \longrightarrow 12\,(CH_3CO_2)_2Cu + 2\,CO_2 + 14\,H_2O \quad (V)$$

sollte der Quotient $\frac{CO_2}{O_2} = 0{,}25$ sein; aus den beiden Versuchen ergibt er sich zu 0,13 und 0,16. Sehen wir uns die Menge des für den Oxydationsvorgang aktivierten Sauerstoffs näher an, so zeigt sich ein noch höherer Effekt. 12 Cu können 2 O_2 aktivieren (6 O_2 sind nötig für die Reaktion $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$), oder 6 Cu 1 O_2, d. h. 1 g Kupfer 59,3 ccm, 0,5 g 29,7 ccm; die Versuche unter a) 2. ergeben 31,3 ccm = 53% und 22,2 ccm = 74%.

Da *Bernsteinsäure* als Zwischenprodukt in Frage kommt, wurde ihre Autoxydation orientierend untersucht. Sie verläuft überraschend leicht, noch viel leichter als die der Essigsäure, und es wird hier das Maß der Aktivierung, anders als bei den bisherigen Versuchen, so gut wie vollkommen erreicht. 0,3 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser wurden mit 0,1 g Kupferpulver 7 Stunden lang unter Sauerstoff geschüttelt. In 5 Versuchen[1]) wurden 25,2, 23,7, 19,38, 20,23, 24,14 ccm O_2 ver-

[1]) Die vier letzten von diesen Versuchen verdanken wir Herrn Dr. O. Schlichting.

Digitized by Google

braucht und 10,5, 10,44, 8,6, 8,0, 9,9 ccm CO_2 gebildet, Beträge, die sehr nahe an die nach der Gleichung:

$$21\,Cu + 22\,C_4H_6O_4 + 14\,O_2 \rightarrow 21\,C_4H_4O_4Cu + 4\,CO_2 + 24\,H_2O$$

möglichen heranreichen.

Ein weiterer Ansatz mit 0,5 g Kupfer, 1 g Bernsteinsäure in 10 ccm Wasser ergab: Sauerstoffverbrauch: 111,3 ccm, CO_2 0,0638 g. Dauer 8 Stunden.

Als Zwischenprodukt der Oxydation wurde *Essigsäure* nachgewiesen, und es ist daher wahrscheinlich, daß der Weg über Oxalessigsäure, Brenztraubensäure führt. Dann gilt die Gleichung:

$$9\,Cu + 10\,C_4H_6O_4 + 6\,O_2 \longrightarrow$$
$$9\,C_4H_4O_4Cu + 2\,CO_2 + CH_3.COOH + 10\,H_2O$$

für die maximale Oxydationsleistung. Der daraus berechnete CO_2-Wert (8 ccm für 0,1 g Cu) wird allerdings von den zuerst angegebenen Versuchen nicht unbeträchtlich überschritten, von dem letzten (mit 32,5 ccm statt 40) jedoch nicht erreicht.

b) Der gleiche Ansatz wie a) 1: 0,3115 g CuCl. Gebildetes CO_2: 0,0062 g.

Versuche mit Benzoesäure.

a) *Mit Kupfer und Sauerstoff.* 0,2 g Kupferpulver, 0,6 g Benzoesäure in 16 ccm H_2O. Dauer 10 Stunden. Sauerstoffverbrauch 42,5 ccm. Gebildetes CO_2: 0,0237 g = 12,5 ccm. Die Reaktion ist hier weniger durchsichtig als in den bisher behandelten Beispielen; die Lösung enthielt noch etwas unverändertes Kupfer suspendiert; sie war braun gefärbt und schäumte.

b) *Mit Cuprochlorid und Hydroperoxyd.* 0,3115 g CuCl (entsprechend 0,2 g Cu), 0,6 g Benzoesäure in 16 ccm H_2O; dazu wurden langsam 5 ccm einer 2,2-proc. Hydroperoxydlösung getropft. Es wurden 0,0362 g CO_2 bestimmt; die Veränderung der Lösung war wie bei a.

Die hemmende Wirkung von Blausäure.

Die Sauerstoffübertragung durch metallisches Kupfer wird schon durch sehr geringe Mengen von Blausäure, die stöchiometrisch gar nicht ins Gewicht fallen, sehr beträchtlich gehemmt.

Dem Ansatz von Oxalsäure (0,6 g), Kupferbronze (0,2) in 16 ccm Wasser, wie oben auf S. 192 wurden 0,88 mg Cyankalium, in 1 ccm Wasser gelöst, zugegeben. In einem Versuch wurden 16,1, in einem zweiten 17,9 ccm Sauerstoff verbraucht und entsprechend 0,023 g und 0,025 g CO_2 erzeugt. Die Reaktion kam viel bälder als ohne Blausäure zum Stillstand; es gelang daher nicht, das Metall vollständig in Lösung zu bringen.

Digitized by Google

Der Vergleich mit dem normalen Versuch lehrt, daß bei Gegenwart der verwandten Menge Blausäure nur etwa der halbe Umsatz erreicht wird.

Die Autoxydation neutraler Stoffe.

Hier sind einige orientierende Versuche angestellt worden, um darzutun, daß die organischen Säuren, die bisher benutzt wurden, nicht nur als Objekte der Oxydationswirkung, sondern auch als Miterreger der Aktivierung ersetzt werden können, daß aber ohne die Gegenwart einer Säure Sauerstoff durch Kupfer nicht nachweisbar aktiviert wird. So ließ sich Traubenzucker in 1-proc. Lösung (50 ccm) 6 Stunden lang mit 1 g Kupferpulver unter Sauerstoff schütteln, ohne daß CO_2 entstand, wurde jedoch statt Wasser $^n/_{10}$-Salzsäure als Lösungsmittel genommen, so konnten 52 Proz. von einem Mol CO_2 festgestellt werden.

Mit ganz entsprechendem Ergebnis ließ sich Traubenzucker durch Alkohol ersetzen. Die CO_2-Entwicklung war hier geringer. Bei Gegenwart von Cuprisalz läßt sich Traubenzucker nicht in merkbarer Weise autoxydieren. 0,5 g Traubenzucker wurden in 50 ccm einer 1-proc. $CuCl_2$-Lösung 3 Stunden lang unter Sauerstoff geschüttelt, ohne daß eine wägbare Menge CO_2 erzeugt wurde.

Die in neuerer Zeit, namentlich von französischen Autoren mehrfach studierte Autoxydation bei Gegenwart von Cuprisalzen kommt bei den von uns herangezogenen Stoffen nicht meßbar zur Geltung.

Die erste Phase der Reaktion zwischen Kupfer und Säure.

Auf Grund der oben behandelten gekoppelten Umsetzung wird die Reaktion durch Bindung des Wasserstoffs der Säure eingeleitet; es liegt eine typische Dehydrierung vor. Der molekulare Sauerstoff kann durch Chinon ersetzt werden.

1 g Kupferpulver wurde in 20 ccm einer 1-proc. Lösung von *Bernsteinsäure* mit 0,185 g Chinon (1 Mol) während 3 Stunden unter Stickstoff geschüttelt. Nach dieser Zeit war alle Säure an Kupfer gebunden und das Chinon zu reinem Hydrochinon hydriert. Kohlendioxyd war nicht entstanden. Ein

Digitized by Google

gleichartiger Versuch mit *Milchsäure* und mit *Äpfelsäure* nahm denselben Verlauf. Auch in $^n/_{10}$-*Salzsäure* (50 ccm ± 1 g Kupfer + 0,27 g Chinon) wurde unter den gleichen Bedingungen glatt Cuprochlorid und Hydrochinon gebildet.

Daß die Voraussetzung für die aktivierende Wirkung des Kupfers auf der Bildung von Hydroperoxyd — Hydrierung des Sauerstoffmoleküls durch freigemachten Wasserstoff — beruht, wird außer durch die oben wiedergegebenen Neutralversuche auch dadurch gezeigt, daß die Lösungen der *Natriumsalze* von Bernsteinsäure, Milchsäure und Äpfelsäure, mit Kupfer unter Sauerstoff geschüttelt, weder CO_2 noch ein anderes Oxydationsprodukt liefern und daher auch keine Spur von Sauerstoff verbrauchen.

Der sauerstofflose und demgemäß ohne Oxydationswirkung sich vollziehende Übergang von Cupro- in Cuprisalz wird durch folgenden Versuch belegt.

Die Lösung von 0,6 g Oxalsäure gab beim Schütteln mit 0,3115 g CuCl und 0,17 g Chinon unter Stickstoff ohne jede CO_2-Entwicklung unlösliches Cuprioxalat und Hydrochinon.

Hydroperoxyd und Kupfer.

Außer dem Zusammenwirken von Cuprosalz und Hydroperoxyd, auf das wir das bei der Autoxydation von metallischem Kupfer und von Cuprosalz auftretende starke Oxydationsvermögen zurückgeführt haben, verdient auch das Verhalten von Hydroperoxyd zu metallischem Kupfer noch einige Beachtung. Kupferpulver wirkt auf eine 3-proc. Hydroperoxydlösung ganz langsam ein und zwar ausschließlich katalytisch, so wie ja vielfach fein verteilte Stoffe den Zerfall von H_2O_2 in Sauerstoff und Wasser beschleunigen. Setzt man aber Säure zu, so geht das Metall in langsam anhebender, aber sich rasch steigernder Reaktion in Lösung. Diese Reaktion ist, wie sich aus unsern bisherigen Ausführungen ohne weiteres verstehen läßt, mit kräftiger Oxydationswirkung verbunden. Schon bei Anwendung von 2 n-Salzsäure wird Chlor frei gemacht. Nimmt man als Säure Ameisensäure, Oxalsäure oder Essigsäure, so wird massenhaft Kohlendioxyd entwickelt.

Wir haben hier ein schönes Beispiel für eine induzierte Reaktion, bei der das Hydroperoxyd zweierlei Funktionen ausübt.

Digitized by Google

Zuerst wirkt es als Wasserstoffacceptor, genau ebenso wie molekularer Sauerstoff und Chinon.

$$2\,Cu + \begin{matrix} RH \\ RH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} \longrightarrow 2\,CuR + 2\,H_2O.$$

In dem Maße, in dem Cuprosalz gebildet wird, entsteht das von uns angenommene Cuproperoxyd, der Träger der Oxydationswirkung; durch die, wenigstens bei organischen Säuren, stark exothermische Oxydationsreaktion wird die Temperatur der Lösung und damit auch die Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes gesteigert.

Für praktische Oxydationszwecke wird man sich im allgemeinen nicht der hier hauptsächlich untersuchten Grundreaktion, der Autoxydation des Kupfers, bedienen, sondern der Kombination Kupfer–Hydroperoxyd oder auch der gleichartig wirkenden, Cuprosalz–Hydroperoxyd. Hier hat man bei Anwendung von 3-proc. Hydroperoxyd ein ungemein kräftiges Oxydationsmittel zur Hand, mit dem man im Reagenzglas sehr bequem die Verbrennung von Ameisensäure, Oxalsäure, aber auch Essigsäure demonstrieren kann.

Es sei hier noch erwähnt, daß, im Gegensatz zur anders lautenden Angabe von M. Traube, Indigolösung sowohl durch Kupfer (Pulver), wie auch durch Cuprochlorid beim Einleiten von Sauerstoff nach einiger Zeit entfärbt wird. Die Lösungen müssen naturgemäß schwach sauer sein.

Mit dem Studium der Anwendung der verschiedenen aus unserm Material sich ergebenden Oxydationsmethoden sind wir beschäftigt.

2. Über die Oxydation der phosphorigen Säure;

von *Heinrich Wieland* und *Aug. Wingler.*

Die Oxydation der Vorstufen der Schwefelsäure, -Arsen- und Phosphorsäure, nämlich der schwefligen, arsenigen und phosphorigen Säure in wäßriger Lösung wird gemeinhin dahin gedeutet, daß der reaktionsfähige Sauerstoff des Oxydationsmittels unter Erhöhung der Wertigkeit des Zentralatoms gegen Sauerstoff angelagert wird, z. B.

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!S{=}O + O \longrightarrow \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!S\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}; \quad \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + O \longrightarrow \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Digitized by Google

Eine andere Betrachtung ist von vornherein nicht auszuschließen, nämlich die, daß eine Abspaltung von Wasserstoff erfolgt, daß also das Wesen der Reaktion in einer Dehydrierung besteht. Als Zwischenprodukt würde dann das Anhydrid oder eine Anhydrosäure auftreten, die sich naturgemäß zum Hydrat zur Säure umbilden. H. Wieland hat schon vor längerer Zeit in einer kleinen Studie über den Schwefelsäurekontaktprozeß[1]) gezeigt, daß die Unentbehrlichkeit geringer Wassermengen bei diesem Vorgang auf eine solche Deutung zurückgeführt werden kann.

Ein Anhaltspunkt für die hier vertretene Auffassung findet sich in dem Verhalten der *unterphosphorigen* Säure, einer besonders „leicht oxydierbaren" Substanz, von der seit langem bekannt ist, daß sie in wäßriger Lösung — die freie Säure sowohl wie auch ihre Salze — bei Gegenwart von Platinmetall unter Wasserstoffentwicklung in phosphorige Säure übergeht. Bach[2]), der sich mit diesem Vorgang näher beschäftigt hat, glaubt, daß dabei Wasser zersetzt werde, dessen freie Hydroxylgruppe die Oxydation bewirke. Da aber Ameisensäure sich der unterphosphorigen Säure ganz analog verhält und da hier der Katalysator zweifellos die einfache Reaktion

$$OC\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \longrightarrow O{=}C{=}O + 2\,H$$

beschleunigt, so spricht nichts dagegen, einen gleichartigen Verlauf auch bei der unterphosphorigen Säure anzunehmen und ihren Zerfall unter Zwischenbildung von metaphosphoriger Säure wie folgt zu formulieren:

$$O{=}P\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix} \xrightarrow{-2H} O{=}P\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} O{=}P\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}.$$

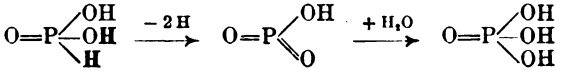
Wir sind also der Meinung, daß bei der Katalyse nicht Sauerstoff in Gestalt zweier Hydroxylgruppen an das Molekül der unterphosphorigen Säure angelagert wird, sondern daß sich der Wasserstoff direkt aus ihm abspaltet.

In ihrem Reduktionsvermögen, d. h. in der Fähigkeit, oxydiert zu werden, steht die phosphorige Säure weit hinter ihrer Vorstufe zurück. Sie schien uns ein besonders geeignetes

[1]) B. **45**, 685 (1912). [2]) B. **42**, 4463 (1909).

Digitized by Google

Objekt zur Lösung der hier diskutierten Frage zu bilden, da der Nachweis ihres Dehydrierungsprodukts, der Metaphosphorsäure, auf einfachem Wege möglich sein sollte. Nach dem Schema:



war sie ja als erste Phase der Oxydation zu erwarten, und ihre Hydratisierungsgeschwindigkeit ist nach den vorliegenden Angaben so gering, daß durch acidimetrische Titration über ihr Auftreten zu entscheiden war.

Als Oxydationsmittel haben wir Brom benützt, das bei Anwendung eines Überschusses schon bei Zimmertemperatur die Überführung der phosphorigen Säure in die höhere Oxydationsstufe in kurzer Zeit besorgt. Unsere Versuche ließen das Auftreten von Metaphosphorsäure nicht erkennen, sondern zeigten innerhalb der Versuchszeit scharf die Bildung der Orthophosphorsäure an.

Es wurden Lösungen von reiner, von Phosphorsäure freier phosphoriger Säure benutzt, deren Gehalt anfangs durch durchgreifende Oxydation mit Salpetersäure, später aber durch die bequeme, auf unserem Arbeitsverfahren beruhende titrimetrische Methode von Wingler[1]) bestimmt wurde.

10 ccm einer 2,872-proc. Lösung von H_3PO_3 (= 7 ccm normal) wurden zuerst mit 24 ccm 2,5-proc. Bromwasser (= 7,5 ccm n-) versetzt und unter Lichtausschluß stehen gelassen. Es dauerte 6 Stunden, bis die Reaktion beendet war. Der kleine Bromüberschuß wurde hierauf im Vakuum (mit Kapillare) entfernt und die Lösung mit n-Lauge titriert. Es wurden verbraucht:

mit Methylorange als Indicator	10,4 ccm
mit Phenolphthalein weiter.	3,4 „
insgesamt	13,8 ccm

Wenn Metaphosphorsäure entstanden war, sollten 10,5 ccm, bei Orthophosphorsäure 14,0 ccm NaOH erforderlich sein.

Bei einem zweiten Versuch mit 35 ccm 2,5-proc. Bromlösung war die Umsetzung nach einer Stunde beendet. Hierbei wurden, entsprechend wie oben, zuerst 10,5, dann 3,5, also insgesamt 14,0 ccm n-NaOH verbraucht. Ein gleicher Versuch, der nur 10 Minuten stehen blieb, ergab dasselbe Resultat.

In der Absicht, die hydratisierende Wirkung der freien Bromwasserstoffsäure[2]) aufzuheben, wurde einem vierten, unter

[1]) Fr. **62**, 335 (1923).

[2]) Sabatier, C. r. **108**, 804 (1889).

Digitized by Google

sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuch die berechnete Menge Natriumacetat zugesetzt.

Titration: im ganzen 13,9 ccm n-NaOH verbraucht.

Die Versuche sprechen eindeutig dagegen, daß unter den von uns angewandten Bedingungen Metaphosphorsäure nachweisbar entsteht. Man muß freilich berücksichtigen, daß die hier zu erwartende Metasäure in monomolekularer Form auftritt und daß es vielleicht nicht angeht, die Befunde über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der sonst stark assoziierten Säure auf unsern Fall zu übertragen. Es wäre denkbar, daß hier die Wasseranlagerung schon während der Versuchsdauer vollständig ist.

Trotz dieser, mit der oben vertretenen Theorie wenig übereinstimmenden Befunde lehren die folgenden Versuche einwandfrei, daß bei der Überführung von phosphoriger Säure in Phosphorsäure kein Sauerstoff in das Molekül eintritt, daß es sich vielmehr bei der Reaktion um eine Wegnahme von Wasserstoff handelt. Während phosphorige Säure gegen molekularen Sauerstoff so gut wie ganz indifferent ist, findet unter Mithilfe von fein verteiltem Palladium eine sehr rasche Autoxydation statt.

10 ccm phosphorige Säure-Lösung von 2,872 Proz. Gehalt (= 7 ccm n-) nahmen beim Schütteln mit 0,2 g Palladiumschwarz in $^3/_4$ Stunden 38,0 ccm Sauerstoff auf, während die Bildung von Phosphorsäure 39,2 ccm verlangt. Die sofort titrierte Lösung brauchte gegen Methylorange 3,45, gegen Phenolphthalein 3,45 ccm n-NaOH, zusammen 6,90 ccm, für H_3PO_4 berechnet 7,0. (Wäre Metasäure entstanden, so müßte der Titer auf 3,5 ccm zurückgegangen sein.

Der Sauerstoff läßt sich im katalytischen Versuch durch Chinon oder Methylenblau ersetzen. Ohne Palladiumschwarz reagiert phosphorige Säure mit Chinon und dem Farbstoff ebensowenig wie mit Sauerstoff.

1. 10 ccm einer Lösung von der oben angegebenen Konzentration wurden unter Stickstoff mit 0,2 g Palladiumschwarz und 0,38 g Chinon (1-proc. Lösung) eine Stunde lang geschüttelt. Sehr bald schied sich Chinhydron in schönen Krystallen ab, und die nach Beendigung des Versuches abfiltrierte Lösung enthielt große Mengen von Phosphorsäure.

2. 25 ccm phosphorige Säure-Lösung (1,633-proc.) entfärbten mit 0,3 g Palladiumschwarz unter Stickstoff geschüttelt, in 2 Stunden 70 ccm $^n/_{100}$-Methylenblaulösung. Die Farbstofflösung tropfte aus einem kleinen, an die Birne angeschmolzenen Tropftrichter in dem Tempo zu, als sie im

Digitized by Google

Innern verbraucht wurde. Neben Leukomethylenblau wurde viel Phosphorsäure in der entfärbten Lösung angetroffen.

3. Phosphorige Säure und Hydroperoxyd sind allein ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Palladiumschwarz kann H_2O_2 ebenso als Wasserstoffacceptor dienen, wie Sauerstoff und Chinone. Eine 1,7-proc. Lösung von H_3PO_3 (25 ccm), die unter Stickstoff mit 0,3 g Palladiumschwarz unter gleichzeitigem Zutropfen von 30 ccm einer neutralen 0,2-proc. H_2O_2-Lösung 2 Stunden lang geschüttelt wurde, enthielt große Mengen gewöhnlicher Phosphorsäure (0,2860 g).

Im Gegensatz zu Pd wirkt Kohle („Sorboid Waldhof" und Tierkohle Merck) nicht katalytisch auf die Dehydrierung der phosphorigen Säure ein. Selbst bei 40° wurde in Gegenwart der beiden Präparate von einer 1-proc. H_3PO_3-Lösung kein Sauerstoff aufgenommen und keine Phosphorsäure gebildet. Ebensowenig wurde unter gleichen Umständen Methylenblau entfärbt.

Die bisherigen Ergebnisse sind widerspruchsvoll. Es steht zwar fest, daß bei der Überführung von phosphoriger Säure Wasserstoff abgespalten, nicht Sauerstoff eingeführt wird, aber die Metaphosphorsäure, die nach dem oben formulierten Reaktionsverlauf zu erwarten war, tritt auch unter den für ihre Existenz wohl mildesten Bedingungen, bei der Dehydrierung von H_3PO_3 mit Palladiumschwarz und Sauerstoff, nicht in Erscheinung. Durch die nachstehenden Versuche glauben wir den Widerspruch gelöst zu haben.

In absolut ätherischer Lösung ist trockne phosphorige Säure nicht dehydrierbar.

0,5 g im Hochvakuum bei 80° getrockneter phosphoriger Säure wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst. Nach Zugabe von einigen Tropfen Brom in absol. Äther (etwa 3-proc.) war selbst nach 8 Stunden noch kein Brom verbraucht. Nach Zugabe von einem Tropfen Wasser trat beim Umschütteln sehr bald Entfärbung ein.

Unter den gleichen Verhältnissen äußert Palladiumschwarz keine katalytische Wirkung weder gegenüber der Autoxydation der phosphorigen Säure noch gegenüber ihrer Dehydrierung durch Chinon.

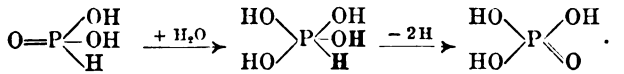
Das Palladium wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann in die Schüttelbirne eingefüllt und dort noch einige Stunden im scharf getrockneten Stickstoffstrom bei 100° gehalten. Um jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen, gab man zu der wie oben bereiteten Ätherlösung der phosphorigen Säure etwas Natrium und ließ damit 6 Stunden lang stehen. Dabei bildet sich ziemlich viel in Äther unlösliches Natriumphosphit, jedoch enthielt die vollkommen getrocknete Lösung immer noch 2 Proz. an

Digitized by Google

phosphoriger Säure. Der Sauerstoff wurde mit konz. Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet. 10 ccm der ätherischen Lösung nahmen von ihm innerhalb von 2 Stunden kein meßbares Volumen auf. Wurde jetzt nach Ausschaltung der Trockenmittel das mit Wasserdampf gesättigte Gas eingeleitet, so wurde alsbald Sauerstoff aufgenommen. Nach einer Stunde waren 24 ccm (red.) verbraucht, während die in der Lösung enthaltenen 0,2 g H_3PO_3 27,3 ccm O_2 erfordern. Die gleichzeitige Bildung von Phosphorsäure wurde an der reichlichen Fällung des $Mg\text{-}NH_4$-Salzes erkannt.

Genau ebenso verhält sich Palladium-Chinon in Äther. Bei absoluter Trockenheit innerhalb 3 Stunden keine Reaktion. Nach Abdunsten des Äthers war alles Chinon unverändert, Phosphorsäure war nicht entstanden. Wird dagegen Wasser nicht vollkommen ausgeschlossen, so erfolgt auch in ätherischer Lösung Dehydrierung; es entstehen Chinhydron, bzw. Hydrochinon und Phosphorsäure.

Die durch unsere Versuche festgestellte Tatsache, daß die Dehydrierung der phosphorigen Säure, sei es durch Brom, sei es durch Sauerstoff oder Chinon die Gegenwart von Wasser verlangt, führt zu der Folgerung, daß die phosphorige Säure in Form ihres *Hydrats* in Reaktion tritt und daß mit dieser Erweiterung unsere oben geäußerte Auffassung über den Verlauf ihrer Oxydation zu Recht besteht.



Ob die Säure in wäßriger Lösung vollkommen als Hydrat enthalten ist, oder ob in ihr ein Gleichgewicht zwischen H_5PO_4 und $H_3PO_3 + H_2O$ besteht, läßt sich nicht sagen.

Mitchell[1]), der die Oxydation der unterphosphorigen Säure durch $HgCl_2$, Jod, $CuCl_2$, $AgNO_3$ von reaktionskinetischen Gesichtspunkten aus in sehr ausführlicher Weise untersucht hat, wird durch seine Beobachtungen zu dem Schluß geführt, daß das Objekt der Oxydation eine „aktive" unterphosphorige Säure sei, die sich mit der gewöhnlichen in einem Lösungsgleichgewicht befinde. Bis vor kurzen hielt er die aktive Form für das Hydrat H_5PO_3, das dem von uns angenommenen Hydrat der phosphorigen Säure vollkommen entspräche. In der letzten Abhandlung neigt Mitchell mehr der Auffassung zu, daß die aktive Form eine tautomere mit dreiwertigem Phosphor, nämlich $H\text{-}P(OH)_2$ sei. Vielleicht geben aber unsere Feststellungen seiner früheren Annahme recht.

[1]) Soc. **121**, 1624 (1922); **123**, 629 (1923).

Digitized by Google

Über Seidenfibroin. I;

von *Rudolf Brill.*

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 12. August 1923.)

Die nachstehenden Ausführungen gehen von dem Befund aus, daß der natürliche entbastete Seidenfaden, also das Fibroin, eine krystalline Substanz enthält, die als solche der röntgenographischen Untersuchung zugänglich ist.[1])

Diese Eigenschaft kann dazu benutzt werden, um

1. zu entscheiden, ob in allen Seidenarten derselbe krystalline Körper vorhanden ist und

2. Schlüsse aus dem Röntgendiagramm auf die chemische Konstitution dieses krystallinen Körpers zu ziehen.[2])

Zum Verständnis der nachfolgenden Ausführungen scheint es notwendig, zunächst in Kürze auf die Methodik der Auswertung eines Röntgendiagramms einzugehen:

Unter dem Elementarkörper eines Krystalles versteht man den kleinsten Teil desselben, der bereits alle Symmetrieeigenschaften des makroskopischen Krystalles besitzt. Der letztere besteht aus lückenlos aneinander gereihten Elementarkörpern, welche durch Parallelverschiebung miteinander zur Deckung gebracht werden können. Um das Raumgitter eines Krystalles zu bestimmen, braucht man daher nur seinen Elementarkörper zu untersuchen.

Durch die in den Elementarkörpern mehr oder minder symmetrisch verteilten Atome entstehen die Netzebenen des Krystalles. Zwischen den Identitätsabständen[3]) aller möglichen Netzebenen und den Abmessungen des Elementarkörpers besteht folgende geometrische Beziehung:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \alpha_{11} h^2 + \alpha_{22} k^2 + \alpha_{33} l^2 - 2\alpha_{12} h k - 2\alpha_{13} h l - 2\alpha_{23} k l, \quad (1)$$

wo h, k, l die Millerschen Indizes der betrachteten Netzebene,

[1]) R. O. Herzog u. W. Jancke, B. **53**, 2162 (1920).

[2]) Vgl. hierzu M. Polanyi, Naturw. **9**, 288 (1921).

[3]) Den Abstand zweier identischer Netzebenen nennt man Identitätsabstand.

Digitized by Google

d_{hkl} den Identitätsabstand derselben und die Konstanten α Funktionen der Kantenlängen und Kantenwinkel des Elementarkörpers sind. Aus den 6 Konstanten α sind die Elemente des Elementarkörpers, Kantenlängen und Winkel, berechenbar. Die Gleichung (1) gilt für den allgemeinsten Fall, nämlich für das trikline System. Bei Vorliegen höherer Symmetrie vereinfacht sich die quadratische Form. Beim rhombischen System bleiben z. B. nur 3 Glieder übrig.

Auf diese quadratische Form gründet sich die Auswertung eines Röntgendiagramms. Dieses liefert uns die Winkel ϑ, um die der Primärstrahl von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird. Zwischen diesen Ablenkungswinkeln und den Netzebenenabständen d besteht die Braggsche Beziehung:

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\vartheta}{2}, \qquad (2)$$

wo n die Ordnung der Reflexion und λ die die Reflexion hervorrufende Wellenlänge bedeutet. Setzen wir den aus dieser Gleichung für d folgenden Wert in (1) ein, so erhalten wir:

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta_{hkl}}{2} = \alpha_{11} h^2 + \alpha_{22} k^2 + \alpha_{33} l^2 - 2\alpha_{12} hk - 2\alpha_{13} hl - 2\alpha_{23} kl. \qquad (3)$$

Man hat also bei der Auswertung eine „quadratische Form" zu bilden, d. h. deren Konstanten α so zu wählen, daß durch sie alle vorkommenden Ablenkungswinkel ϑ dargestellt werden. Dann ergeben sich aus dieser sofort das Krystallsystem und die absoluten Abmessungen des Elementarkörpers. Eine solche Auswertung ist bei Debye-Scherrerdiagrammen nur in besonderen Fällen eindeutig, nämlich nur dann, wenn die Kantenlängen des Elementarkörpers klein gegen die benutzte Wellenlänge sind (nur in diesem Falle liegen die Interferenzkreise genügend weit auseinander) und außerdem von den 6 freien Konstanten der Gleichung (3) möglichst viele verschwinden, d. h. die Krystallsymmetrie möglichst hoch, etwa kubisch, hexagonal oder tetragonal ist.

Günstiger liegen die Verhältnisse beim Vorliegen eines Faserdiagrammes, wie es z. B. auch der natürliche Seidenfaden liefert:

Während das Debye-Scherrerdiagramm bei Durchstrahlung eines völlig ungeordneten Konglomerates von Krystalliten hervorgerufen wird, haben wir beim Vorliegen von Faserstruktur

Digitized by Google

nach den Arbeiten von M. Polanyi[1]) eine axiale Ordnung derselben. Sie stehen nämlich alle mit einer (oder mehreren) bestimmten krystallographischen Richtung parallel zur Faserachse und sind im übrigen um diese Richtung herum beliebig orientiert. Während man auf einem Debye-Scherrerdiagramm Kreise (oder Kurven 4. Grades, je nach den verwandten Aufnahmevorrichtungen) sieht, erhält man auf einem „Faserdiagramm" infolge der teilweisen Ordnung der Krystallite nur Teile von Kreisen, nämlich mehr oder minder längs eines Kreises verschmierte Punkte. Da die Lage eines Punktes in einer Ebene durch 2 Koordinaten bestimmt wird, während die Lage eines Kreises in bezug auf seinen Mittelpunkt nur ein Bestimmungsstück erfordert, so muß auch die Auswertung eines Faserdiagrammes irgendwie vor der des Debye-Diagrammes bevorzugt sein.

Wie M. Polanyi[2]) gezeigt hat, gibt uns tatsächlich allein die Lage der Punkte relativ zueinander einen wichtigen Aufschluß. Es liegen nämlich alle Punkte auf Kegelschnittkurven, in unserem Falle[3]) auf Hyperbeln, und aus den Entfernungen der Hyperbelschar läßt sich eine der 6 Konstanten aus Gleichung (3) mit Hilfe der Polanyischen Schichtlinienbeziehung direkt, ohne Benutzung der quadratischen Form, bestimmen. Umgekehrt lassen sich aus dieser einen Konstanten auch die Lagen aller Hyperbeln bestimmen und die Tatsache, daß keine Hyperbeln existieren, die nicht aus dieser Konstanten berechenbar sind, beweist, daß der untersuchte Körper ein einheitlicher ist. Dies ist beim krystallinen Körper der Seide, wie hier vorweggenommen werden mag, der Fall. Außerdem ergibt sich aus der Lage einer Interferenz auf einer Hyperbel, daß der Index in bezug auf die Faserachse der der Reflexion entsprechenden Netzebene zukommt. Auf der Hyperbel, die durch den Durchstoßpunkt des Primärstrahles hindurchgeht, ist dieser Index 0, auf der ersten Hyperbel 1, auf der zweiten 2 usw., auf der l^{ten} l.

Es ist somit durch die Lage eines Punktes ein ganzes Glied der quadratischen Form mit Sicherheit festgelegt und es bleibt die Aufgabe übrig, den Rest zu bestimmen. Da jede Interferenz

[1]) M. Polanyi, Z. f. Physik **7**, 149 (1921); M. Polanyi u. K. Weissenberg, Z. f. Physik **9**, 123; **10**, 44 (1922).

[2]) A. a. O. [3]) Da die Aufnahme auf ebenen Platten gemacht wurde.

Digitized by Google

(bei Kenntnis eines der 6 Glieder der quadratischen Form) einen bestimmten Restwert liefert, so ist die Aufgabe schließlich ähnlich, wie bei der Auswertung eines Debye-Scherrerdiagrammes, in dem man die Reihe dieser Restwerte durch eine quadratische Gleichung — nunmehr allerdings nur mit 5 Konstanten — darzustellen hat. Aber die Verhältnisse liegen doch hier wesentlich günstiger. Die größte Unbestimmtheit bei der Auswertung von Debye-Diagrammen liegt nämlich darin, daß die Wertereihe, die durch die quadratische Form darzustellen ist, im allgemeinen *unvollständig* ist, d. h. es muß nicht jeder nach der Gleichung mögliche Wert auftreten, so daß sich umgekehrt auch im allgemeinen stets annehmen läßt, daß mehrere Werte fehlen; und durch solche Annahmen läßt sich dann eine Wertereihe durch eine quadratische Form darstellen, ohne daß dies eine reelle Bedeutung hätte. Bei Faserdiagrammen ist diese Unbestimmtheit wesentlich dadurch eingeschränkt, daß für jeden einzelnen Wert von l, also für $l = 0$, $l = 1$ usw. die Restwerte der quadratischen Form jedesmal neue Wertserien ergeben, die sich gegenseitig ergänzen.

Schließlich ist es beim Vorhandensein von Faserstruktur leicht möglich zu entscheiden, ob das trikline System vorliegen kann oder nicht. Es kann nämlich nur in letzterem Falle eine Netzebene, die senkrecht auf der Faserachse steht, auftreten.

Die hier geschilderten Eigenschaften eines Faserdiagrammes lassen nun nicht nur eine ziemlich eindeutige Auswertung zu, sondern sie eignen sich auch trefflich zum Vergleich von Diagrammen verschiedener Körper. Man muß folgern, daß, wenn zwei verschiedene Seidenarten gleiche Röntgenogramme liefern, diese Seidenarten auch dieselbe krystallierte Substanz enthalten.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche niedergelegt, die sich auf Vergleiche verschiedener Seidenarten erstrecken:

Die Zahlen geben den Sinus des halben Reflexionswinkels $\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)$ an. Das entspricht dem Abstand der Interferenzpunkte vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles durch die Platte. Der zweite Lagenparameter ist durch die Bezeichnungen $A_1 \ldots A_6$, $I_1 \ldots I_4$ usw. angedeutet. Es bezeichnen A, I, II, III die Hy-

Digitized by Google

perbeln, auf denen die entsprechenden Interferenzpunkte liegen. Die zugehörigen Indices zählen die Punkte auf den einzelnen Hyperbeln. Die Röntgenaufnahmen sind nicht alle gleich gut ausgefallen; deshalb konnten einige Punkte auf schwächeren Bildern gar nicht oder nur unsicher vermessen werden (in der Tabelle eingeklammert). Beim Seidendiagramm wurden 4 Hyperbeln untersucht, nämlich der Äquator (Hyperbel, die durch den Durchstoßpunkt geht), die erste, zweite und dritte Hyperbel oder Schichtlinie.

Die Tabelle (S. 209) zeigt nun, daß

1. die auftretenden $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte bei allen verschiedenen Seidenarten weitgehend übereinstimmen, und

2. den Interferenzpunkten mit gleichen $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werten auch gleiche Lagen auf den Schichtlinien zukommen. Die Hyperbelscharen der Diagramme lassen sich also quantitativ zur Deckung bringen.

Aus dieser Übereinstimmung läßt sich schließen, daß der untersuchte krystalline Stoff (in Zukunft mit Seidenkrystall bezeichnet) in allen Seidenarten, vielleicht bis auf geringfügige Unterschiede, identisch ist.

Es zeigt sich nun in der obigen Tabelle, daß sich z. B. Tussahseide und Silk-worm im Diagramm von den übrigen Seidenarten charakteristisch dadurch unterscheiden, daß hier die Punkte A_1 und I_1 [1]), die bei allen anderen Seidenarten sehr intensiv auftreten, ausfallen, während bei diesen beiden deutlich eine Reflexion II_1 existiert, die bei den anderen Seiden nicht vorhanden ist.

Unter Berücksichtigung dessen, daß sämtliche Interferenzpunkte, wie oben gezeigt, auf identischen Hyperbelscharen liegen und, wie weiter unten nachgewiesen wird, alle auftretenden Interferenzen sich als Effekte ein und desselben Gitters darstellen lassen, läßt sich dieser Umstand jedoch dadurch erklären, daß die Netzebenen im Seidenkrystall der beiden genannten Seidenarten etwas anders besetzt sind, als bei den übrigen. Es entspricht dies einer geringfügigen Umlagerung im Molekül, was plausibel erscheint, weil die Intensitätsverteilung

[1]) II_2 dürfte mit II_3 identisch sein.

Digitized by Google

Tabelle I.

Seidenart	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	I_1	I_2	I_3	I_4	II_1	II_2	II_3	II_4	III_1	III_2
Bombix mori (als Silkworm)	—	0,179 [1]	—	0,254	0,295	0,324	—	0,210	—	0,341	0,239	—	0,273	0,332	0,342	0,371
Tussah-seide	—	0,179	—	0,254	—	0,319	—	0,212	—	0,343	0,234	—	0,278	0,335	0,338	0,374
Atacus cynthia	0,149	0,179	—	—	0,294	0,325	0,184	0,209	(0,265)	—	—	0,267	—	(0,334)	0,342	0,375
Anth. perny	0,151	0,179	—	—	0,292	(0,328)	0,184	0,213	(0,280)	0,342	—	0,269	—	(0,343)	0,343	0,375
Flaggen-falter	0,149	0,179	—	0,256	0,291	(0,330)	0,185	0,214	(0,268)	—	—	0,269	—	—	(0,338)	0,376
Anth. eucalypti	0,149	0,179	(0,219)	—	0,289	—	0,185	0,211	—	—	—	0,260	—	—	—	—
Anth. mylitta	0,149	0,179	(0,211)	—	0,291	—	0,181	0,214	—	—	—	0,269	—	—	—	—
Unbek. Seide	0,149	0,179	—	—	—	—	(0,184)	0,214	(0,273)	—	—	0,271	—	—	—	—
Saturnia pyri	0,148	0,179	(0,229)	—	0,298	(0,334)	0,179	0,212	(0,268)	0,347	—	0,268	—	(0,339)	0,342	0,374

[1]) Die Identität der Zahlen bei diesem Punkt rührt daher, daß er als Bezugspunkt benutzt wurde, um die Fehler beim Messen der Plattendistanz auszuschalten.

Digitized by Google

schon auf sehr geringe Veränderungen leicht anspricht, ohne daß eine eventuell damit verbundene Veränderung des Achsenverhältnisses merklich werden müßte.

Analoge Unterschiede finden sich bei der Cellulose.[1]) Das Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose unterscheidet sich von dem der unmercerisierten dadurch, daß die Intensitätsverteilung etwas verändert ist und daß gleichzeitig zwei bis drei neue Interferenzpunkte auftreten, wobei das neue Diagramm in jeder anderen Beziehung mit dem alten merklich übereinstimmt und insbesondere auch die neuen Punkte sich der quadratischen Form des ursprünglichen Cellulosediagrammes einfügen, sich also aus dem gleichen *einfachen Gitter* ableiten lassen. Genau dasselbe finden wir bei Vergleich der verschiedenen Seidenarten.

Wenn also den Verschiedenheiten der einzelnen Seidendiagramme auch verschiedene Atomlagen im Elementarkörper der Seidenkrystalle entsprechen, so kann andererseits darauf hingewiesen werden, daß diese Unterschiede chemisch nur von so geringem Grade sein können, wie etwa die chemischen Unterschiede der mercerisierten und unmercerisierten Cellulose.

Die weitere Auswertung des Seidendiagrammes wird durch die folgende Tabelle[2]) veranschaulicht. Es ist hier nicht von den Interferenzpunkten einer bestimmten Seidenart ausgegangen, sondern es sind alle möglichen bei den verschiedensten Seiden auftretenden Interferenzen berücksichtigt, um zu zeigen, daß alle diese gleiche Feinstruktur aufweisen, also ihre Beugungsbilder durch dieselbe quadratische Form befriedigt werden. Diese wurde hier in der Form

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \chi^2_{h\,k} + \varphi^2 l^2\,^3)$$

benutzt, wo die Konstante φ allein aus der Hyperbelschar berechnet wurde. $\chi^2_{h\,k}$ ist das Restglied (vgl. oben). Daraus, daß auf den verschiedenen Hyperbeln fast immer dieselben Rest-

[1]) Nach persönlicher Mitteilung von Dr. M. Polanyi.

[2]) Genauere Daten s. Diss. des Verf. Berlin 1923.

[3]) Nur beim Vorliegen höherer als trikliner Symmetrie ist diese Schreibweise der quadratischen Form gestattet. Daß das trikline System nicht vorliegt, geht jedoch aus dem Auftreten einer Netzebene, die senkrecht auf der Faserachse steht (II [002] der Tabelle II), hervor.

Digitized by Google

Tabelle II.

Hyperbel	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$l\varphi$	χ_{hk}	Indices	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.
A	(0,090)	0	(0,090)	100	0,083
A	0,149	0	0,149	020	0,148
A	0,176	0	0,179	210	0,182
A	(0,225)	0	(0,225)	{030 / 220}	0,223
A	0,253	0	0,253	300	0,249
A	0,294	0	0,294	040	0,295
A	0,327	0	0,327	400	0,332
I	0,184	0,110	0,148	021	0,184
I	0,212	0,110	0,181	211	0,213
I	{(0,268) / 0,279}	0,110	{0,244 / 0,256}	301	0,272
I	0,325	0,110	0,306	141	0,327
I	0,343	0,110	0,325	401	0,350
I	(0,372)	0,110	(0,355)	421	0,380
II	0,220	0,220	0	002	0,220
II	0,240	0,220	0,095	102	0,235
II	0,268	0,220	0,152	022	0,265
II	0,280	0,220	0,178	{202 / 212}	{0,276 / 0,285}
II	0,334	0,220	0,251	302	0,332
III	0,343	0,330	0,090	103	0,340
III	0,375	0,330	0,176	213	0,377
III	0,412	0,330	0,245	303	0,414

glieder (χ_{hk}) auftreten, läßt sich schon entnehmen, daß wir es hier nicht mit einem triklinen Krystall zu tun haben. In der Tat läßt sich den Restgliedern eine quadratische Form mit nur 2 Gliedern zuordnen, was rhombischer Symmetrie entspricht. Die quadratische Form, aus der die Werte „$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber." berechnet worden sind, lautet:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0069\,h^2 + 0{,}0055\,k^2 + 0{,}0121\,l^2.$$

Das dritte Glied ergab sich entsprechend den obigen Ausführungen aus den φ-Werten. Aus dieser quadratischen Form errechnen sich folgende Abmessungen des Elementarkörpers:

$$a = 9{,}27\,\text{Å};\quad b = 10{,}4\,\text{Å};\quad c = 7{,}00\,\text{Å}\ ^{1}).$$

$$V = 675\,\text{Å}^3 = 675\cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3.$$

[1]) 1 Å = 10^{-8} cm.

Digitized by Google

Zwischen dem Elementarkörpervolumen (V) und Molekulargewicht (M) der Krystallsubstanz besteht, wenn s ihr spez. Gewicht und n die Anzahl der im Elementarkörper vorhandenen Moleküle bedeutet, die Beziehung:

$$V = \frac{n \cdot M}{s \cdot 0{,}61} \cdot 10^{-24}.\ ^{1}) \qquad (4)$$

Die Kenntnis des Elementarkörpervolumens liefert uns also die Größe $n \cdot M$, wo n notwendig eine ganze Zahl sein muß. Die Krystallsymmetrie liefert weiterhin für n eine untere Grenze. Haben wir es in unserem Falle mit rhombischer Symmetrie zu tun, die $n \geqq 4$ [2]) fordert, so ist hierdurch offenbar eine obere Grenze für die Größe des den Seidenkrystall aufbauenden Moleküls gegeben. Der Ausdruck „Molekül" ist hierbei allerdings immer mit gewisser Einschränkung zu verstehen: Die Krystallsymmetrie fordert nämlich nur, daß n identische Aggregate im Elementarkörper vorhanden sind, wobei es gleichgültig ist, ob diese Aggregate für sich ein abgeschlossenes Ganzes darstellen (also ein Molekül im gewöhnlichen Sinn) oder durch Haupt- oder Nebenvalenzen miteinander verbunden sind.[3])

Das Röntgenogramm liefert uns also genauer gesagt eine obere Grenze für die Größe dieses Aggregates, *aus dem allein* durch regelmäßige Wiederholung der ganze Krystall aufgebaut ist.

Die Angaben über das spez. Gewicht verschiedener entbasteter Seiden schwanken zwischen 1,33 und 1,46.[4]) Da oben

[1]) Der Zahlenfaktor in der Formel ist die Loschmidsche Zahl.

[2]) Vorausgesetzt ist hierbei, daß das betrachtete Molekül keine Eigensymmetrie besitzt. Es ist dies hier um so eher der Fall, als die in der Seide hauptsächlich gefundenen Aminosäuren keine Eigensymmetrie besitzen.

[3]) Sind p-Aggregate miteinander chemisch verbunden oder polymerisiert, so lassen sich 3 Fälle unterscheiden:

1. $p < n$. Der Elementarkörper wird aus $\frac{n}{p}$ „wahren" Molekülen oder Polymerisationsprodukten) gebildet.

2. $p = n$. Das Molekül (Polymerisationsprodukt) füllt den ganzen Elementarkörper aus.

3. $p = \infty$. Das Molekül (Polymerisationsprodukt) erfüllt den Krystall gänzlich.

Im günstigsten Falle kann man diese 3 Möglichkeiten röntgenographisch unterscheiden. Bei der Seide bereitet dies zurzeit noch Schwierigkeiten.

[4]) Vgl. Silbermann: Die Seide, ihre Gewinnung und Verwertung , S. 179.

Digitized by Google

nachgewiesen war, daß alle Seiden denselben chemisch weitgehend übereinstimmenden Seidenkrystall enthalten, so sind diese Schwankungen entweder auf Ungenauigkeit der Messung oder darauf zurückzuführen, daß im Seidenfibroin neben dem Seidenkrystall noch mindestens ein zweiter Körper vorhanden ist, der dessen spez. Gewicht verwischt. Wir nehmen das letztere an (vgl. weiter unten) und lassen ein Intervall von 1,2 bis 1,6 offen. Es ergibt sich dann aus Gleichung (4):

$$500 \leqq n \cdot M \leqq 660. \qquad (5)$$

Wir benutzen vorerst nur diese Angaben, ohne die durch die gefundene Krystallsymmetrie gegebene Einschränkung für die Größe der Zahl n zu berücksichtigen.[1])

Bei der totalen Hydrolyse des Seidenfibroins wurden folgende Aminosäuren (s. nachstehende Tabelle) (in Prozenten) gefunden.

Aus der Größenordnung des Elementarkörpers allein folgt schon, daß alle nur in geringen Mengen vorkommenden Bausteine, wie z. B. Leucin, Phenylalanin usw. im Seidenkrystall nicht enthalten sein können.[2]) Das kleinste Molekül,

Aminosäuren	I Nach E. Fischer und A. Skita[3])	II Nach E. Abderhalden[4])
Glykokoll	36,0	40,5
Alanin	21,0	25,0
Tyrosin	10,5	11,0
Leucin	1,5	2,5
Phenylalanin . . .	1,5	1,5
Serin	1,6	1,8
Arginin	1,0	1,5
Lysin	—	0,85
Histidin	—	0,75
Prolin	—	1,0
	zus. 73,1 Proz.	86,4 Proz.

[1]) Wir sichern uns so gegen den Einwand, daß eine Pseudosymmetrie vorliegen könne. Erst von dem Punkte an, wo die röntgenographisch gefundene Symmetrie benutzt wird, hätte dieser Einwand Berechtigung.

[2]) Vgl. Plimmer, Chemische Konstitution d. Eiweißkörper, S. 57.

[3]) E. Abderhalden, H. 120, 207 (1922).

[4]) Das Vorhandensein von Mischkrystallen ist natürlich nicht auszuschließen.

Digitized by Google

welches die drei in erheblichen Mengen im Fibroin vorkommenden Aminosäuren — Tyrosin, Alanin und Glykokoll — in den aus der Analyse folgenden Mengenverhältnissen (1:5:9) enthält, besitzt das Molekulargewicht 1049. Da dieses Molekül schon wegen des nur einmal darin enthaltenen unsymmetrisch gebauten Tyrosinmoleküls keine Eigensymmetrie besitzt, so müßte beim Vorliegen dieser Verbindung der Elementarkörper doppelt so groß sein wie gefunden und außerdem trikline Symmetrie ($n = 1$) besitzen. Da aber trikline Symmetrie unwahrscheinlich ist (vgl. S. 210, Anm. 3 u. S. 207), so ist dieses Molekül mit der Größe des Elementarkörpers nicht zu vereinbaren. Die Existenz dieses oder eines ähnlich gebauten Polypeptides, das 1 Molekül Tyrosin enthält, ist also mit Sicherheit ausgeschlossen. Es bleiben lediglich zwei Fälle zu diskutieren:

1. Der Elementarkörper ist nur aus Tyrosin aufgebaut.

2. Der Elementarkörper besteht aus einem Peptid oder Anhydrid, gebildet von Alanin und Glykokoll.

Im Fall 1 ließe sich das Molekül des Tyrosinanhydrides ($4 \times M = 657$) noch gerade mit den Forderungen des Röntgenogrammes vereinbaren. Jedoch könnte in diesem Falle das Fibroin höchstens zu 11 Prozent aus dem Seidenkrystall bestehen.[1]) Gegen diese Annahme spricht die Intensität der erhaltenen Röntgenogramme im Vergleich mit solchen von Ramiefäden, die fast gänzlich aus reiner Cellulose bestehen. Ein solcher Intensitätsvergleich ist hier gestattet, weil wir es in beiden Fällen im wesentlichen mit Kohlenstoffgittern zu tun haben.[2])

Es bleibt somit nur noch Alanin und Glykokoll als gitterbildende Substanz übrig. Wir benutzen jetzt alle Daten, die sich aus dem Röntgenogramm ergeben haben, und finden aus Gleichung (5) für $n = 4$:

$$125 \leqq M \leqq 165.$$

Von allen möglichen Polypeptiden aus Alanin und Glykokoll stehen nur Alanylglycin bzw. Glycylalanin ($M = 146$) oder Alanylglycinanhydrid ($M = 128$) mit dem Röntgenbefund im

[1]) Das Tyrosin ist fast quantitativ bestimmbar (vgl. weiter unten).

[2]) Die Reflexionen des H sind zu schwach, um eine Rolle zu spielen. N und O sind dem C fast gleich, wegen des geringen Unterschiedes im Atomgewicht.

Digitized by Google

Einklang. Wir behalten im Auge, daß das so gefundene Molekül als Aggregat im Sinne der Ausführungen auf S. 211 aufzufassen ist, und können die dort offen gelassenen Möglichkeiten nur noch durch die Bemerkung einschränken, daß ein ringförmig gebautes Molekül aus 4 × Alanylglycinanhydrid mit peptidartiger Bindung aus Symmetriegründen ausgeschlossen ist.[1])

Es bleibt nun noch übrig, dieses Ergebnis mit dem Resultat der Hydrolyse zu vereinbaren. Durch partielle Hydrolyse wurden aus dem Seidenfibroin folgende Polypeptide isoliert:

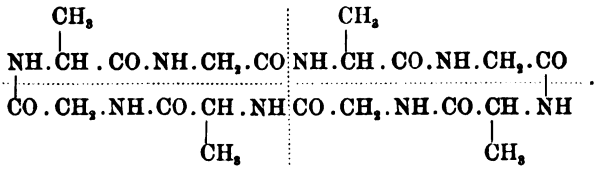
d-Alanylglycinanhydrid[2]), d-Alanylglycin[3]), Glycyl-l-tyrosin[4]), Glycyl-l-tyrosinanhydrid[5]), d-Alanylglycyl-l-tyrosin[6]), Tetrapeptid (2 Glykokoll + 1 Alanin + 1 Tyrosin).[7])

In relativ weitaus größten Mengen (12 und 8 Prozent) wurde das d-Alanylglycinanhydrid und d-Alanylglycin gefunden. Das d-Alanylglycinanhydrid ist das einzige Polypeptid, von dem nachgewiesen ist, daß es sich nicht bei der Hydrolyse sekundär gebildet hat. Auf Glycyl-l-tyrosin und sein Anhydrid wird weiter unten eingegangen. Die Identifizierung des d-Alanylglycyl-l-tyrosins und des Tetrapeptides wird von den Verfassern der betreffenden Arbeiten als unsicher hingestellt. Diese beiden Körper mögen deshalb aus der Diskussion ausscheiden.

Bei der Verwertung der Ergebnisse der totalen Hydrolyse

---

[1]) Es mag dies durch die Strukturformel veranschaulicht werden:



Durch Trennung in die 4 Dipeptide, die durch die punktierten Linien angedeutet ist, entstehen 4 Teile, die sich durch Parallelverschiebung nicht ineinander überführen lassen. — Sollte es sich um monokline Symmetrie handeln, so wäre $n = 2$.

[2]) E. Fischer u. E. Abderhalden, B. 39, 752 (1906); E. Abderhalden, H. 120, 207 (1922).

[3]) E. Abderhalden, H. 63, 401 (1909); 65, 417 (1910); 72, 1 (1911).

[4]) E. Abderhalden, H. 62, 315 (1909).

[5]) E. Fischer u. E. Abderhalden, B. 34, 2315 (1901).

[6]) E. Abderhalden, H. 72, 1 (1911).

[7]) E. Fischer u. E. Abderhalden, B. 40, 3544 (1907); Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907, S. 574.

Digitized by Google

ist zu beachten, daß Tyrosin und Glykokoll ohne größere Verluste bestimmt werden können[1]), während die Bestimmung des Alanins viel ungenauer ist. Der wahre Alaningehalt ist also sicher erheblich größer als der gefundene. Man darf somit annehmen, daß mehr als 55 Prozent Alanylglycin[2]) (bzw. Glycylalanin bzw. Alanylglycinanhydrid) im Seidenfibroin vorhanden sind.

Da aber die Menge des gefundenen Glykokolls zu groß zu sein scheint, um gänzlich durch Alanylglycin usw. verbraucht zu werden, so ist die Existenz eines zweiten Peptids oder Anhydrids, bestehend aus Tyrosin und Glykokoll, wahrscheinlich. Durch diese Annahme würde das Auftreten von Glycyl-l-tyrosin und Glycyl-l-tyrosinanhydrid bei der partiellen Hydrolyse erklärt. Für das Vorhandensein mehrerer Verbindungen der Aminosäuren im Fibroin spricht neben anderem auch der Unterschied im spez. Gewicht der verschiedenen Seidenarten im entbasteten Zustande (vgl. oben) und vielleicht auch die Art der Unterschiede in den Ergebnissen der totalen Hydrolyse. Die Hydrolysen des Fibroins von verschiedenen Seidenarten zeigen stets die Anwesenheit derselben Aminosäuren, jedoch nicht in demselben Mengenverhältnis. Der Gehalt an Seidenkrystall würde also mit der Art der Seide schwanken, was auch mit den Erfahrungen bei der Röntgenanalyse übereinstimmt; die eine Seide liefert leichter ein Röntgenogramm, als eine andere.

Die aus dem Beugungsbild gezogenen Schlüsse stehen somit mit den Ergebnissen der Hydrolyse nicht im Widerspruch.

Zusammenfassend kann daher folgendes gesagt werden:

1. Das Seidenfibroin ist ein Gemisch von mindestens 2 Proteiden,

2. von denen das eine krystallin (Seidenkrystall) ist.

3. In allen untersuchten 9 Seidenarten ist derselbe Seidenkrystall vorhanden (oder sehr wenig voneinander verschiedene).

4. Für den Seidenkrystall ergeben sich folgende Konstitutionsmöglichkeiten:

a) Er besteht aus einer Verbindung, die ausschließlich Alanin und Glykokoll in molekularem Verhältnis enthält.

b) Aus Symmetriegründen scheidet ein ringförmig gebautes

---

[1]) Vgl. E. Abderhalden, H. 68, 477 (1910).

[2]) Entsprechend 30 Proz. Alanin.

Digitized by Google

Molekül aus 4 × d-Alanylglycinanhydrid[1]) mit peptidartiger Bindung aus.

c) Es bleiben folgende Konstitutionsmöglichkeiten offen:

α) Glycyl-d-Alanin, d-Alanyl-Glycin, Glycyl-d-Alaninanhydrid.[2])

β) Polymerisationsprodukte der genannten Peptide und des Anhydrids;

γ) Polypeptide, die aus Glycyl-d-Alanin abwechselnd aufgebaut sind. Es würde dann im Elementarkörper von 4 Ketten je 1 Glycyl-d-Alanin vorhanden sein.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. O. Herzog für die bereitwillige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich den Herren Dr. M. Polanyi und Dr. K. Weissenberg für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Bemerkungen zur Abhandlung von S. Nametkin über „Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher- und Camphenilonreihe“;[3])

von *L. Ruzicka.*

(Aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.)

(Eingelaufen am 25. September 1923.)

S. Nametkin beschreibt in der genannten Abhandlung die Wasserabspaltung aus Methyl-borneol (I) und Methyl-fenchylalkohol (II) und findet dabei in beiden Fällen das gleiche Reaktionsprodukt, das Methyl-camphen (V) Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs wird gestützt durch die Oxydation

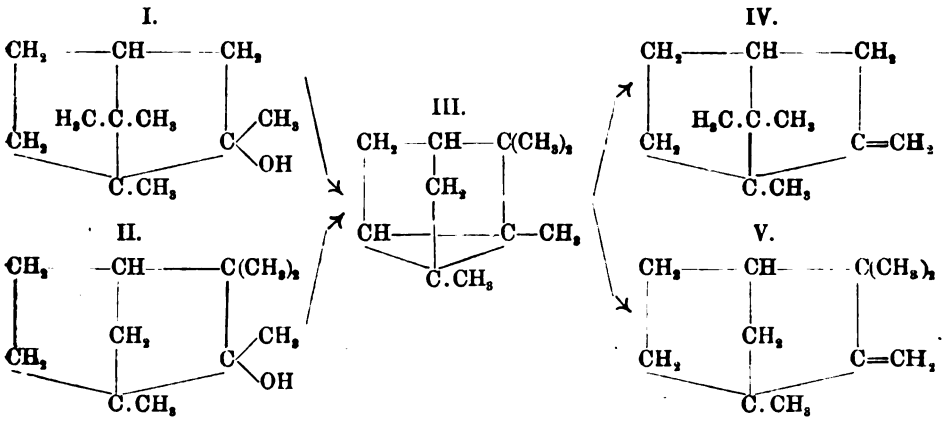
[1]) In der Seide wurde nur d-Alanin gefunden.

[2]) Die Untersuchung hat gezeigt, daß das Röntgenbild der beiden zuerst genannten Peptide nicht mit dem des Seidenkrystalls identisch ist. Das Diagramm des racemischen Alanylglycinanhydrides ist dem des Seidenkrystalles zwar sehr ähnlich, jedoch mit ihm nicht völlig identisch. Man kann hieraus folgern, daß die Dipeptide als selbständige Krystalle in der Seide nicht vorhanden sind.

[3]) A. **432**, 207 (1923).

Digitized by Google

mit Kaliumpermanganat, wobei neben den schon früher von O. Wallach[1]) beobachteten Säuren etwas Fenchon entsteht. S. Nametkin erwähnt zwar, daß ihm bekannt ist, daß auch „in anderen Laboratorien in analoger Richtung gearbeitet wird", zitiert aber speziell nur Forschungen von J. Bredt[2]), die



diese Reaktion bloß streifen. Daher sehe ich mich leider genötigt zu bemerken, daß die obigen Befunde S. Nametkins schon in einer früheren Abhandlung[3]) von mir vollständig enthalten sind. Ich konnte damals feststellen, daß bei der Wasserabspaltung aus den Alkoholen I und II nicht nur Methyl-camphen (V), sondern in kleiner Menge auch Methyl-α-fenchen (IV) entsteht, was durch die Überführung des Kohlenwasserstoffgemisches mittels Ozon in Fenchon und Campher bewiesen wurde. Da diese Reaktionsprodukte aus beiden Alkoholen in praktisch gleichen Mengenverhältnissen entstehen, wurde als hypothetisches Zwischenprodukt dieser Umlagerungen — die zugleich auch als eine früher noch nicht beobachtete gegenseitige Umwandlung von Campher und Fenchon zu betrachten sind — das Tricyclen III angenommen, welches auch tatsächlich J. Bredt (a. a. O.) später aus beiden Alkoholen I und II gewinnen konnte.[4])

Schließlich muß ich noch besonders betonen, daß Herr Nametkin meine Arbeit kaum übersehen konnte, da diese nicht nur im Chemischen Zentralblatt referiert wurde, sondern auch in der erwähnten Bredtschen Publikation einleitend zitiert ist.

---

[1]) A. **353**, 219 (1907). [2]) J. pr. [2] **98**, 96 (1918).

[3]) Helv. chim. acta **1**, 110 (1918), (C. **1919**, I. 357).

[4]) Vgl. auch L. Ruzicka und Fr. Liebl, Helv. chim. acta **6**, 280 (1923), (C. **1923**, I. 1577).

(Geschlossen am 17. November 1923.)

Digitized by Google

Über die Chlorierung des Dekalins I;

von *W. Borsche* und *E. Lange*.

[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 10. September 1923).

Leroux hat im Verlauf seiner eingehenden Beschäftigung mit dem *Dekahydro-naphtalin* $C_{10}H_{18}$ [I.] auch schon die Einwirkung von Chlor auf diesen Kohlenwasserstoff studiert und dabei ein *Monochlorderivat* $C_{10}H_{17}Cl$ vom Siedep. 112—115° und ein *Dichlorderivat* $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Siedep.$_{18}$145—148° erhalten[1]). Als Dekahydro-naphtalin vor einigen Jahren durch katalytische Hydrierung von Naphtalin unter Druck als „*Dekalin*" technisch zugänglich wurde, haben wir diese Versuche wieder aufgenommen, weil wir von den Chlordekalinen aus am leichtesten zu verschiedenen andern bisher unbekannten Dekahydro-naphtalin-abkömmlingen zu gelangen hofften, deren praktische Verwendung uns nicht ausgeschlossen schien. Bald darauf wurde die Untersuchung des Dekalins und seiner Derivate im hiesigen Institut auch von W. Hückel von ganz anderen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen.[2]) Hückel fand u. a., daß das technische Dekalin ein *Gemisch zweier Stereoisomeren*, einer cis- und einer trans-Form ist, und hat uns dadurch die Deutung unserer von den Angaben Lerouxs abweichenden und zunächst nicht ohne weiteres verständlichen Beobachtungen sehr erleichtert. Unsre Beobachtungen erscheinen uns zwar auch jetzt noch nach verschiedener Richtung ergänzungs- und erweiterungsbedürftig. Trotzdem möchten wir bei der lebhaften Tätigkeit, die gegenwärtig auf diesem Gebiet herrscht, ihre Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben.

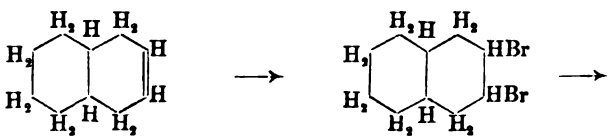
Die *Chlorierung des technischen Dekalins* haben wir, da alle von uns vorgenommenen Abänderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Chlordekalin nicht wesentlich verbesserten, im allgemeinen nach den Angaben von Leroux vorgenommen.

[1]) C. 1904 II. 1654 (1904). [2]) W. Hückel, Die Stereo-isomerie des Dekahydronaphtalins und seiner Derivate (Nachrichten der Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 1923).

Digitized by Google

Sie verläuft nicht einheitlich. Chloriert man bis zu der für die Aufnahme eines Chloratoms berechneten Gewichtszunahme, so resultiert ein Gemisch, das neben viel unangegriffenem Ausgangsmaterial und neben höheren Substitutionsprodukten etwa zu einem Viertel aus rohem *Chlordekalin* besteht. Dieses ist seiner Konstitution nach jedenfalls auch nicht gleichartig enthält aber, wie aus seinen Umsetzungen hervorgeht, jedenfalls beträchtliche Mengen der beiden raumisomeren *β-Chlordekaline II.*, die sich von der cis- und trans-Form des Dekalins ableiten. Rein können sie aus den entsprechenden *β-Dekalolen* durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure gewonnen werden. So war es uns möglich, die beiden isomeren *Dekalin-β-carbonsäuren*, die wir aus *„technischem Chlordekalin"* [1]) erhielten, richtig in die cis- bzw. trans-Reihe einzuordnen und damit auch das von uns als Ausgansmaterial benutzte Dekalin als Mischung aus cis- und trans-Isomerem zu charakterisieren.

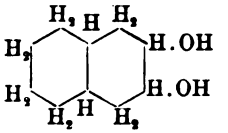
Aus unserm „technischen Chlordekalin" gewannen wir durch Salzsäureabspaltung mit siedendem Anilin ein *Oktohydro-naphtalin* (*Oktalin*) $C_{10}H_{16}$, in dem nach seinem Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat viel Δ^1-Verbindung III^a neben wenig Δ^2-Verbindung III^b vorhanden war. Es ergab dabei nämlich außer Oxalsäure und anderen Produkten ein Gemisch von etwa 7 Teilen *Oktohydro-zimt-o-carbonsäure* $C_{10}H_{16}O_4$ (IV^a) und 2 Teilen *Cyclohexan-1,2-diessigsäure* $C_{10}H_{16}O_4$ (IV^b). Über erstere liegt bereits eine Veröffentlichung von Windaus, Hückel und Reverey [2]) vor. Wir haben deshalb vor allem letztere untersucht. Während Leroux für seine Hexahydro-o-phenylen-diessigsäure aus den beiden bei 125° und 141° schmelzenden 2,3-Dioxydekalinen, die er aus 2,3-Dibromdekalin vom Schmelzp. 85° durch Umsetzung mit Ag-acetat und nachfolgende Verseifung gewann



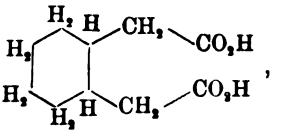
Schmelzp. 85.°

[1]) Wir wollen weiterhin die aus technischem Dekalin dargestellten Stoffe kurz „als technisches Chlordekalin", „technisches Oktalin" usw. bezeichnen. [2]) B. **56**, 95 (1923).

Digitized by Google



Schmelzp. 125° bzw. 141°.



Schmelzp. 167°.

den Schmelzp. 167° angibt,[1]) schmolzen unsere Präparate bei 151—153°. Sie haben sich als Gemische von cis- und trans-Form erwiesen, ähnlich denen, die Leroux mehrfach bei 2,3-disubstituierten Dekalinen beobachtet hat. *Di-äthylester*, *Diamid* und *Dianilid* daraus sind also wohl ebenfalls Gemische der beiden Raumisomeren. Daß das gleiche auch für das zugehörige *Hexahydro-β-hydrindon* $C_9H_{14}O$ (V) gilt (es bildet sich leicht nach den verschiedenen bekannten Verfahren: Destillation der freien Säure mit Acetanhydrid; Destillation ihres Ca-Salzes; aus ihrem Diäthylester durch intramolekulare Kondensation mit Na-äthylat und anschließende Ketonspaltung; überraschenderweise auch aus der freien Säure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck), ist noch unsicher, aber nicht ganz ausgeschlossen. Denn das *Anhydrid* unsrer technischen cyclo-Hexan-1,2-diessigsäure lieferte bei der Hydratisierung nicht, wie erwartet, die reine Säure der cis-Reihe, sondern wieder das Gemisch, von dem wir ausgegangen waren. Eine diesbezügliche Ergänzung unsrer Versuche wird jetzt vermutlich nicht mehr besonders schwierig sein, da *reine cis-* und *reine trans-cyclo-Hexan-1,2-diessigsäure* inzwischen durch Hückel sicher zugänglich geworden sind, und soll baldmöglichst nachgeholt werden. Die reine cis-Säure schmilzt nach ihm bei 159—161° (denselben Schmelzpunkt beobachteten wir an einem Präparat aus dem Oktalin der cis-Reihe), die trans-Säure übereinstimmend mit der Hexahydro-o-phenylen-diessigsäure von Leroux bei 167°, ein Gemisch beider, das wir uns künstlich herstellten, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 151 bis 153° wie die Säure aus „technischem Oktalin." Da die Säure von Leroux in die trans-Reihe gehört, müssen sich auch die beiden 2,3-Dekalin-glykole, aus denen er sie erhielt, und ihre Muttersubstanz, das 2,3-Dibrom-dekalin vom Schmelzp. 85°, vom trans-Dekalin ableiten.

Bringt man „technisches Chlordekalin" in ätherischer Lösung mit Mg zusammen, so bekommt man neben anderen, noch nicht

[1]) C. 1911 I, 318, (1911).

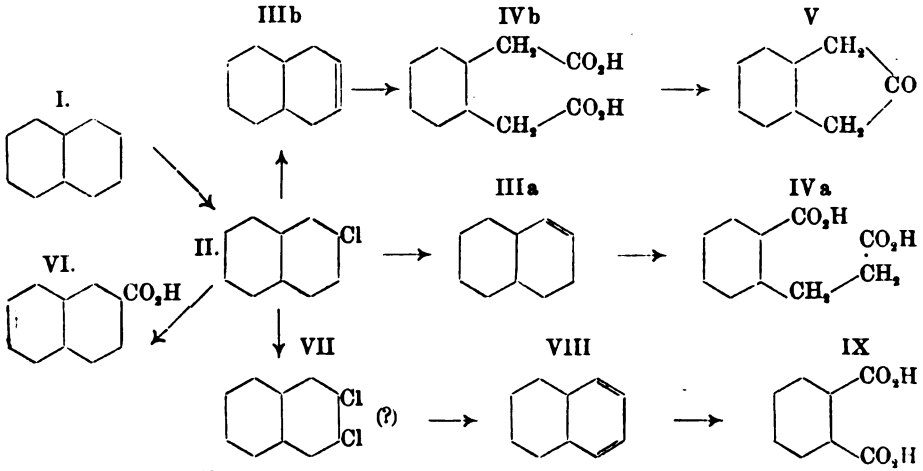
Digitized by Google

näher untersuchten Stoffen ziemlich viel *β-Dekalyl-Mg-chlorid* $C_{10}H_{17}.MgCl$ und daraus durch CO_2 ein Gemisch von zwei *Dekalin-β-carbonsäuren* $C_{10}H_{17}.CO_2H$ (VI.), einer flüssigen und einer festen, die bei 103° schmilzt. Die Trennung beider gelingt mit Hilfe ihrer *Amide*. Und zwar entspricht die flüssige Säure dem Chlordekalin aus dem hochschmelzenden β-Dekalol, die krystallisierte dem Chlordekalin aus dem β-Dekalol vom Schmelzp. 75°. *Erstere gehört also in die cis-, letztere in die trans-Reihe.*

Schließlich haben wir noch einige Versuche mit dem *Dichlordekalin* $C_{10}H_{16}Cl_2$ angestellt, das wir aus den Nachläufen von der Bereitung des „technischen Chlordekalins" herausfraktioniert hatten. Es gab beim Kochen mit Anilin ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das neben etwas Oktalin vor allem *Hexahydro-naphtaline* (*Hexaline*)[1]) $C_{10}H_{14}$ enthielt. Denn es lieferte beim Bromieren in Chloroform u. a. zwei krystallisierte *Tetrabromdekaline* $C_{10}H_{14}Br_4$ und bei der Oxydation neben etwas Cyclohexan-1,2-diessigsäure und Oxalsäure eine Säure $C_8H_{12}O_4$ von der Zusammensetzung der *Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure* (*IX.*).

Zur besseren Übersicht sollen schließlich die Konstitutionsformeln der wichtigsten im vorstehenden erwähnten Verbindungen noch einmal tabellarisch zusammengestellt werden.

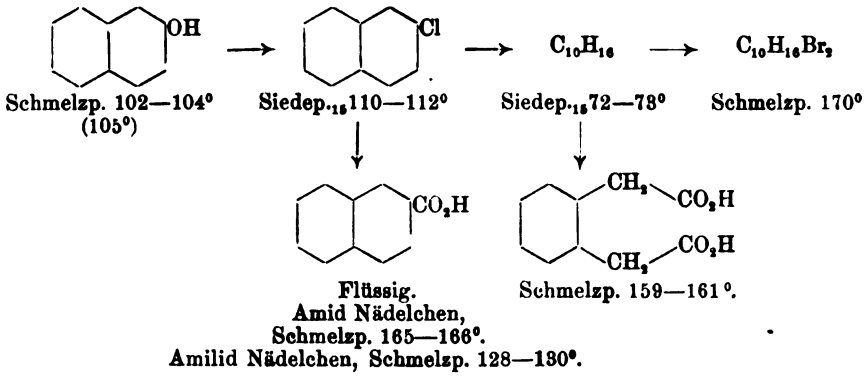
I. Verbindungen aus technischem Dekalin.



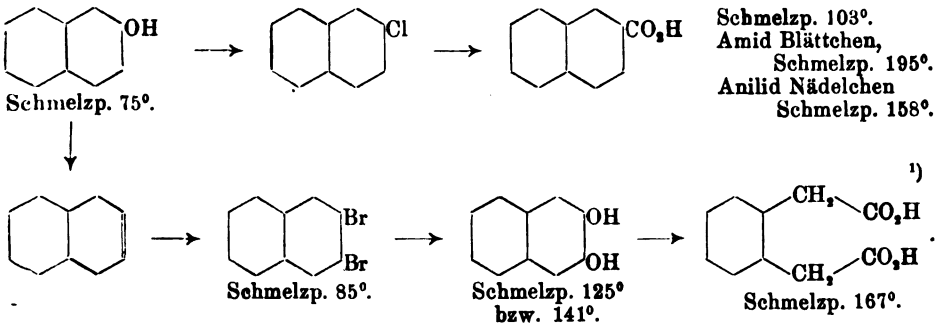
[1]) Die Bezeichnung *Hexalin* ist zwar in der Technik zeitenweise für Hexahydrophenol in Gebrauch gewesen, ist es vielleicht auch noch. Da

Digitized by Google

II. Abkömmlinge des cis-Dekalins.



III. Abkömmlinge des trans-Dekalins.



[1])

Beschreibung der Versuche.

Chlorierung des Dekalins: „Technisches" Monochlor-dekalin $C_{10}H_{17}Cl$.

Als Rohmaterial diente uns technisches Dekalin, das wir durch gütige Vermittlung der J. D. Riedel A.-G., Berlin-Britz, zu verschiedenen Zeiten von den *Tetralinwerken A.-G.* erhalten hatten. Der Gehalt der benutzten Präparate an cis- und trans-

sich aber für die beiden wichtigsten Hydronaphtaline $C_{10}H_{12}$ und $C_{10}O_{18}$ die Namen Tetralin und Dekalin in den letzten Jahren fest eingebürgert haben, sollte man sie nach unserer Meinung dem Hexahydro-naphtalin $C_{10}H_{14}$ vorbehalten. Die verschiedenen Hydrierungsstufen des Naphtalins könnten dann nach einem einheitlichen Grundsatz Dialin (J. v. Braun u. Kirschbaum, B. 54, 598 (1921)), Tetralin, Hexalin, Oktalin, Dekalin benannt werden.

[1]) Leroux, a. a. O.

Digitized by Google

Dekalin wird nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen nicht immer der gleiche gewesen sein. Da diese aber erst nach Abschluß unsrer gemeinsamen Arbeit veröffentlicht wurden; haben wir uns nur die ersten Male durch Bestimmung der physikalischen Konstanten überzeugt, daß wir von reinem Dekalin ausgingen.

Etwa 140 g davon[1]) wurden mit etwas Jod versetzt und unter Kühlung mit Wasser im zerstreuten Tageslicht ein langsamer Strom von feuchtem Chlor hindurchgeleitet, bis (gewöhnlich nach zwei bis drei Tagen) eine Gewichtszunahme von 35—40 g erreicht war. Dann wurde mit Wasser, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und nochmals mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 18 mm destilliert das rohe *Monochlordekalin* in der Hauptsache zwischen 110° und 125°. Es wurden gewöhnlich gegen 40 g davon erhalten, etwa ebensoviel höher siedende Chlorierungsprodukte, dazu ein dunkelgefärbter nicht mehr unzersetzt flüchtiger Rückstand von 15—20 g, während etwa die Hälfte des Dekalins unverändert geblieben war. Bei erneuter Destillation der Fraktion $Siedep._{18}$ 110—125° haben wir gemäß den Angaben von Leroux unser Augenmerk zunächst auf ihre von 112—115° übergehenden Anteile gerichtet. Es zeigte sich aber, daß sie in unserm Fall noch viel Dekalin enthielten, während sich die bei 121—122° siedende Hauptmenge des Präparates bei einer Chlorbestimmung als *reines Chlordekalin* erwies:

0,1987 g Subst.: 0,1698 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. Cl 20,54 Gef. Cl 20,32.

Dieses *„technische Chlordekalin"* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Brechungsvermögen und charakteristischem Geruch, deren Dämpfe bei längerer Einwirkung die Schleimhäute der Augen und Atmungsorgane empfindlich reizen. Bei Zimmertemperatur beginnt es sich erst nach längerem Aufbewahren gelblich zu färben und Spuren von Zersetzung zu zeigen. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt es dagegen schnell, aber nicht eindeutig unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

[1]) Bei späteren Wiederholungen des Versuches haben wir gewöhnlich ein Mehrfaches der angegeben Menge auf einmal in Arbeit genommen.

Digitized by Google

Reines cis-β-Chlordekalin [II.]

erhielten wir in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie, als wir krystallisiertes Dekalol vom Schmelzp. 102—104°, für dessen Überlassung wir der J. D. Riedel A.-G. auch an dieser Stelle wärmstens danken möchten, mit der 5fachen Menge rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 10 Stunden auf 125° erwärmten. Siedep.$_{15}$ 110—112°.

0,1788 g Subst.: 0,1474 g AgCl.
$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. Cl 20,54 Gef. Cl 20,40.

Reines trans-β-Chlordekalin

kann, wie uns ein Vorversuch mit selbstbereitetem β-Dekalol vom Schmelzp. 76° zeigte, in derselben Weise gewonnen werden. Wir haben es aber bisher noch nicht vollkommen analysenrein unter den Händen gehabt.

Oktalin $C_{10}H_{16}$ [III^{a,b}].

1. *Technisches Oktalin:* Technisches Chlordekalin wird mit dem gleichen Gewicht Anilin etwa 2 Stunden über kleiner Flamme in schwachem Sieden erhalten. Dann läßt man erkalten, versetzt mit Oxalsäurelösung im Überschuß und leitet Wasserdampf ein. Er führt ein gelbliches Öl mit fort, das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Natrium im Vakuum destilliert wird. Siedep.$_{15}$ 76—80°; wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem, von dem des Dekalins deutlich verschiedenen Geruch, die sich beim Stehen unter Luftzutritt bald wieder gelblich färbt. Ausbeute 75—80% der Theorie.

d^{20} 0,916; n_D 1,4903; M_D Ber. 43,51 Gef. 42,97.
0,1770 g Subst.: 0,5678 g CO_2, 0,1914 g H_2O.
$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15, H 11,85 Gef. C 87,52, H 12,10.

Als besonders rein erwies sich das *Oktalin*, das bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat zurückgewonnen wurde (siehe unten). Siedep.$_{15}$ 76—78°;

d^{20} 0,909; n_D 1,4902; M_D Ber. 43,51 Gef. 43,41.
0,2046 g Subst.. 0,6628 g CO_2, 0,2192 g H_2O
$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15, H 11,85 Gef. C 88,30, H 11,99.

2. *cis-β-Oktalin;* aus reinem cis-β-Chlordekalin (aus 5 g cis-β-Dekalol bereitet) nach demselben Verfahren dargestellt, sott unter 15 mm bei 72—73°.

d^{20} 0,915, n_D 1,4959; M_D Ber. 43,51 Gef. 43,47.

Digitized by Google

trans-β-Oktalin hat Leroux aus trans-β-Dekalol (Schmelzp. 75°) durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat erhalten; es zeigt nach ihm Siedep. 190°, d^{18} 0,909[1]). Wir haben seine Angaben an einem Präparat aus trans-β-Chlordekalin noch nicht nachprüfen können.

Oktalin und Brom.

1. *Versuche mit technischem Oktalin:* 13,6 g frisch rektifizierten Oktalins werden nach dem von Leroux eingeschlagenen Verfahren mit 68 g Chloroform verdünnt und bei 0° 16 g Brom in 40 g Chloroform zugetropft. Das Halogen wird augenblicklich angelagert, zugleich bildet sich ein flockiger Niederschlag, der aber beim Anwärmen der Mischung auf Zimmertemperatur schnell wieder verschwindet. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das nach einigen Tagen z. T. zu derben Krystallen erstarrt ist. Es wird unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst. Aus der Lösung setzen sich bei längerem Aufbewahren allmählich farblose, derbe Nadeln ab, die großenteils zu sehr charakteristischen, kammartigen Gebilden zusammentreten. Sie riechen schwach kampherartig, sublimieren bereits bei Wasserbadtemperatur und schmelzen nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (längeres Kochen ist dabei zu vermeiden!) bei 170°. Ausbeute 5—6 g. Ihr Bromgehalt entspricht der Formel $C_{10}H_{16}Br_2$:

0,1816 g Subst: 0,2300 g AgBr.

$C_{10}H_{16}Br_2$ Ber. Br 54,00 Gef. 53,90.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen davon fällt bei vorsichtigem Verdünnen ein weißes Krystallmehl vom Schmelzp. 184° (1 g) aus. Es erwies sich als das nachher zu beschreibende *Hexalintetrabromid* $C_{10}H_{14}Br_4$ vom gleichen Schmelzpunkt und verdankt seine Entstehung jedenfalls dem Gehalt des zur Oktalingewinnung benutzten Chlordekalins an Dichlordekalin, das durch einfaches Fraktionieren nicht vollkommen zu entfernen ist. Das Filtrat davon scheidet bei freiwilligem Eintrocknen nur noch ein Öl ab, aus dem sich bisher kein einheitlicher Stoff mehr herausarbeiten ließ. Es verhält sich gegen Brom und gegen Permanganat stark ungesättigt und ist großenteils wohl erst beim Aufarbeiten aus den ursprünglichen Reaktionsprodukten entstanden.

[1]) C. I, 1024 (1905); weitere Angaben über Oktaline: Leroux C. I, 365 (1906), C. I. 318 (1711).

Digitized by Google

Unser *β-Oktalin-dibromid vom Schmelzp. 170°* ist jedenfalls verschieden von den beiden β-Oktalin-dibromiden vom Schmelzpunkt 85° und 41°, die Leroux beschrieben hat[1]), aber vermutlich identisch mit dem bei 169° schmelzenden Dibromid von Ipatjew[2]). Das Oktalin, von dem es stammte, war dargestellt aus „Dekahydro-β-naphtol"[3]) durch Dehydratation mit Al_2O_3 bei 40 Atmosphären und 358° und besaß Siedep. 197—199°, d^{20} 0,9103.

2. Ein *Versuch mit reinem cis-β-Oktalin* (2,7 g) gab als einziges krystallisiertes Produkt das *bei 170° schmelzende β-Oktalin-dibromid.* Versuche, es in das zugehörige Glykol zu verwandeln und durch dessen Abbau zu Cyclohexan-1,2-diessigsäure oder Oktohydrozimt-o-carbonsäure die Stellung der Bromatome festzulegen, führten noch nicht zum Ziel.

Oxydation des β-Oktalins mit Kaliumpermanganat.

1. *Oxydation des technischen Oktalins:* 13,6 g des Kohlenwasserstoffs werden mit 1100 ccm eisgekühlter 4prozentiger Permanganatlösung, 100 ccm n-Natriumcarbonatlösung und etwas kleingestoßenem Eis in einer 2 l-Flasche auf der Maschine geschüttelt, bis nach etwa 2 Stunden das Permanganat verbraucht ist. Dann wird das unangegriffene *Oktalin* (etwa 30 Proz. des Ausgangsmaterials) mit Wasserdampf abgeblasen[4]), vom Braunstein abgesaugt, auf $^1/_5$ eingeengt und stark salzsauer gemacht. Dabei fällt ein bräunlichgelbes Öl aus. Es wird mit Äther ausgeschüttelt und schließlich im Extraktionsapparat damit bis zur Erschöpfung ausgezogen.

Die im Scheidetrichter gewonnenen Auszüge hinterlassen nach dem Trocknen und Entäthern einen braunen Sirup, der in heißem Wasser gelöst und durch mehrstündiges Kochen mit Tierkohle entfärbt wird. Aus der filtrierten Lösung setzen sich beim Erkalten farblose Krystalle von *cis- + trans-Cyclohexan-*

[1]) a. a. O. [2]) B. 43, 3283 (1910).

[3]) Nach früheren Angaben von Ipatiew [B. 40, 1288 (1907)] vermutlich reich an cis-β-Dekalol; siehe auch Hückel, a. a. O. Seite 9 unten.

[4]) Es ist reiner als das Ausgangsmaterial, vor allem Hexalin-frei, im übrigen aber nicht verschieden von ihm in dem Sinne, daß es aus einem gegen Permanganat besonders widerstandsfähigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ bestände. Denn es liefert beim Bromieren dasselbe bei 170° schmelzende Dibromid und bei erneuter Oxydation in der gleichen Zeit dieselben Abbauprodukte.

Digitized by Google

1,2-diessigsäure $C_{10}H_{16}O_4$ ab. Nach wiederholtem Umlösen aus Wasser weiße Blätter, aus Aceton und Wasser zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 152—153°.

0,1803 g Subst.: 0,3978 g CO_2, 0,1280 g H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,97 H 8,05 Gef. C 60,19 H 7,95.

Aus den vereinigten Mutterlaugen davon krystallisiert nach weitgehendem Einengen nur noch ein kleiner Rest derselben Säure aus. Die Hauptmenge der darin gelösten Stoffe wird erst bei völligem Eintrocknen als paraffinartig erstarrender Rückstand erhalten. Versuche, ihn durch Veresterung mit alkoholischer Salzsäure usw. zu zerlegen und zur Krystallisation zu bringen, hatten keinen Erfolg. Das Esterifizierungsprodukt kochte auch nach wiederholtem Fraktionieren von 168—175° (15 mm) ohne scharfen Haltepunkt. Es gab aber bei der Analyse gut auf die Formel $C_{14}H_{24}O_4$ stimmende Werte:

0,1969 g Subst.: 0,4726 g CO_2, 0,1688 g H_2O — 0,2126 g Subst.: 0,5122 g CO_2, 0,1800 g H_2O.
$C_{14}H_{24}O_4$ Ber. C 65,59 H 9,44 Gef. C 65,48 65,73 H 9,59 9,47.

und bestand wohl im wesentlichen aus *Octohydrozimt-o-carbonsäure-diäthylester*. Denn das Ca-salz der daraus zurückgewonnenen Säure gab beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein Destillat, in dem nur *Hexahydro-α-hydrindon* $C_9H_{14}O$[1]) sicher nachgewiesen werden konnte. Das *Semicarbazon* daraus krystallisierte aus 50-prozentigem Alkohol in farblosen Nadeln, schmolz danach sogleich bei 210—214° und gab mit einem Vergleichspräparat, das uns Herr Hückel freundlichst überließ, keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,1225 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 748 mm).
$C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. N 21,53 Gef. N 21,30.

Aus dem im Apparat gewonnenen Auszug wird zunächst nur ein Teil des Äthers abgetrieben. Aus dem Rückstand setzt sich beim Erkalten hauptsächlich *Oxalsäure* ab (indentifiziert durch Schmelzpunkt, Analyse, Ca-salz und Schmelzpunkt des Dimethylesters), daneben noch ein wenig einer anderen Säure, die sich schwerer in Wasser löst, nach mehrmaligem Umkrystallieren daraus weiße Blättchen von Schmelzp. 116—118°

[1]) W. Hückel, Diss. Göttingen 1920, S. 28; Windaus, Hückel und Reverey, a. a. O.

Digitized by Google

(unscharf) bildet und bei der Analyse auf die Formel $C_{10}H_{16}O_5$ oder $C_{10}H_{18}O_5$ führende Werte ergibt:

0,1275 g Subst.: 0,2600 g CO_2, 0,0944 g H_2O. — 0,1549 g Subst.: 0,1348 g CO_2, 0,1098 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5$ Ber. C 55,5 H 7,4.
$C_{10}H_{18}O_5$ „ „ 55,0 „ 8,3.
Gef. C 55,63; 55,44. H 8,27; 7,97.

Die Ausbeute an den einzelnen Oxydationsprodukten aus 27,2 g Oktalin verteilt sich ungefähr folgendermaßen: erster Ätherauszug 18,5 g; daraus Cyclo-hexan-1 2-diessigsäure (rein) 3,2 g = 8% der Theorie, Oktohydrozimt-o-carbonsäure (unrein) 11 g = 27,5% der Theorie. Zweiter Ätherauszug 5,4 g, darin neben Oxalsäure Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (?) 0,6 g.

2. *Oxydation des cis-β-Oktalins*: 2 g wurden mit 6 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser + 10 ccm n-Natriumcarbonatlösung oxydiert und weiter behandelt wie vorher. Sie lieferten neben unangegriffenem Kohlenwasserstoff und den übrigen Oxydationsprodukten, die nicht weiter getrennt wurden, etwa 0,2 g = 7% der Theorie an *cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure* vom Schmelzp. 158—161°, Mischschmelzpunkt mit Hückelscher cis-Säure unverändert.

„Technische" Cyclohexan-1,2-diessigsäure aus cis- und trans-Cyclohexan-diessigsäure.

0,1 g unsrer cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure wurden mit etwa der gleichen Menge der trans-Verbindung vom Schmelzp. 167°, die wir Herrn Hückels Liebenswürdigkeit verdankten, zusammen in wenig Wasser gelöst. Die auskrystallisierte Säure zeigte denselben Schmelzp. 151—153° wie die Säure aus technischem β-Oktalin. Er war nach dreimaligem Umkrystallisieren noch der gleiche und änderte sich auch bei weiterem vielfachen Umkrystallisieren nicht. Ebensowenig konnten wir den Schmelzpunkt der Säure aus technischem β-Oktalin durch etwa zwanzigmaliges Umkrystallisieren über 153° hinaustreiben.

Technische Cyclohexan-1,2-diessigsäure, Verhalten bei der Destillation.

Die Säure kann in kleinen Mengen unter vermindertem Druck fast ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Bei einem Versuch mit 1 g ging sie bei 10 mm von 170—180° als farblose, schnell erstarrende Flüssigkeit über, im Kölbchen blieb nur ein ganz geringer kohliger Rückstand. Das Destillat

Digitized by Google

roch schwach nach Hexahydro-β-hydrindon. Es wurde deshalb mit Natriumcarbonatlösung aufgenommen und ausgeäthert. Im Ätherrückstand ließ sich aber mit Semicarbazid kein Keton nachweisen. Die wiederausgefällte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren unverändert bei 152—153°.

Technische Cyclohexan-1,2-diessigsäure, Abkömmlinge.

1. *Diamid.* Aus 1 g Säure durch 2stündiges Erwärmen mit 1 g Phosphortrichlorid und Eintragen des flüssigen Reaktionsproduktes in eiskaltes konz. Ammoniak. Feinpulveriger, weißer Niederschlag, nach dem Umkrystallisieren aus verdünnten Alkohol Schmelzp. 274—275°.

2,678 mg Subst.: 0,333 ccm N (23°, 745 mm). — 4,688 mg Subst.: 0,566 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,06, 14,08.

2. *Dianilid.* Aus der ätherischen Lösung des Chlorids (aus 1 g Säure) durch 2 g Anilin. Das Rohprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und, da sehr schwerlöslich in Alkohol, nur durch Auskochen damit gereinigt. Weißes Pulver, Schmelzp. 295—300° unter Zersetzung.

0,1024 g Subst.: 7,55 ccm N (15°, 739 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 8,43 Gef. N 8,48.

3. *Anhydrid.* 1 g Säure wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann Essigsäure und Acetanhydrid bei Wasserbadtemperatur abgesaugt und der Rückstand bei 10 mm destilliert. Von 180° ab ging *Cyclohexan-1,2-diessigsäure-anhydrid* als gelbliches, geruchloses Öl über, das beim Erkalten zu einem amorphen, fadenziehenden Harz erstarrte, auch nach dem Anreiben mit Äther oder Petroläther keine Neigung zur Krystallisation zeigte und mit Semicarbazid in verdünntem Alkohol keine Fällung gab (Abwesenheit von Hexahydro-β-hydrindon).

0,3004 g Subst.: 0,7134 g CO_2, 0,2097 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,00 H 7,64 Gef. C 64,79 H 7,81.

Es löst sich in Wasser erst bei anhaltendem Kochen ganz allmählich, leichter in warmer Alkalilauge. Salzsäure fällt daraus zurückgebildete Cyclohexan-1,2-diessigsäure vom Schmelzpunkt 152—153°.

4. *Diäthylester.* Aus der Säure durch mehrstündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge salzsäuregas-haltigen Al-

Digitized by Google

kohols. Siedep.$_{7}$ 147°, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Estergeruch.

0,1136 g Subst.: 0,2727 g CO_2, 0,0960 g H_2O.
$C_{14}H_{24}O_4$ Ber. C 65,59 H 9,44 Gef. C 65,49 H 9,45.

Hexahydro-β-hydrindon, $C_9H_{14}O$ [V.],

haben wir bisher nur aus technischer Cyclohexan-1,2-diessigsäure auf folgenden Wegen erhalten:

1. *Aus der freien Säure* durch Destillation mit Acetanhydrid, entsprechend den Angaben von Windaus, Hückel und Reverey über die Umwandlung von Octo-hydrozimt-o-carbonsäure in Hexahydro-α-hydrindon.[1])

2. *Aus der freien Säure* durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure: 1 g Säure, das mit 10 ccm Wasser 8 Stunden lang auf 180—200° erhitzt worden war, wurde unverändert zurückgewonnen. Als wir aber den Versuch mit 10 ccm rauchender Salzsäure wiederholten, war die Flüssigkeit im Rohr bereits nach 3 Stunden dunkel gefärbt und hatte ein zähes, stark nach *Hexahydro-β-hydrindon* riechendes Harz abgeschieden. Sie wurde nach dem Verdünnen vorsichtig bis zu alkalischer Reaktion mit Natriumcarbonat versetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ 0,5 g eines gelblichen Öles, das in verdünntem Alkohol mit Semicarbazid sogleich zu dem charakteristischen *Semicarbazon des Hexahydro-β-hydrindons* (aus Alkohol weiße Blättchen, Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung) zusammentrat. Die sodaalkalische Lösung wurde von etwas ätherunlöslichem schwarzen Harz abfiltriert, salzsauer gemacht und aufs neue mit Äther ausgezogen. In den Äther gingen 0,25 g Cyclo-hexan-1,2-diessigsäure, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 152—153°.

3. *Aus Cyclohexan-diessigsaurem Calcium*, das mit $^1/_8$ seines Gewichts an feingepulvertem Natronkalk vermischt war, durch Destillation bei 18 mm. Ausbeute an Rohketon aus 2 g Säure etwa 1 g.

4. *Aus Cyclohexan-diessigsäure-diäthylester* durch intramolekulare Kondensation mit Na und anschließende Verseifung:[2]) 5 g des Esters in 10 ccm Xylol werden mit 0,5 g Na aufgekocht und nach Ablauf der ersten lebhaften Reaktion noch

[1]) A. a. O.
[2]) Vgl. Ruzicka und Kuhn, Helv. III, 752 (1920).

Digitized by Google

3 Stunden im Ölbad auf 130° erwärmt. Dabei bildet sich eine bräunliche, sirupöse Masse, die nach dem Erkalten mit Äther und verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt wird. Die ätherische Schicht wird über Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbad der Äther bei gewöhnlichem, das Xylol bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand einige Stunden im Ölbad mit konz. Salzsäure gekocht. Schließlich bläst man das Keton mit Wasserdampf ab, mit dem es langsam als zähflüssiges, gelbliches Öl von starkem Pfefferminzgeruch übergeht. Ausbeute 2,5 g = 90 Proz. der Theorie.

Das *Semicarbazon* daraus krystallisiert aus Alkohol in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich bei langsamen Anwärmen von 235° an, bei schnellem erst bei 240° unter Zersetzung verflüssigen.

0,1290 g Subst.: 0,2914 g CO_2, 0,1041 g H_2O. — 0,1159 g Subst.: 21,75 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber. C 61,50	H 8,78	N 21,53
	Gef. „ 61,62	„ 9,03	„ 21,56.

Das *4-Cyan-2-nitrophenylhydrazon* des Ketons kommt aus Alkohol in orangeroten, flachen Nädelchen vom Schmelzp. 190 bis 192° heraus.

0,1266 g Subst.: 20,95 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 18,80 Gef. N 18,92.

Aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung wieder abgeschieden, destilliert *Hexahydro-β-hydrindon* von 108—112° (15 mm) als farblose, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischt.

0,1453 g Subst.: 0,4161 g CO_2, 0,1350 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,20	H 10,22	Gef. C 78,12	H 10,40.

Dekalin-β-carbonsäuren, $C_{10}H_{17}.CO_2H$ [VI.].

1. *Aus technischem Chlordekalin*: 2,6 g Magnesiumpulver werden mit 17,2 g Chlordekalin in 85 ccm Äther übergossen und einige Tropfen Jodmethyl hinzugefügt. Bei gelindem Anwärmen tritt schnell eine Reaktion ein, die man erst sich selbst überläßt und schließlich durch halbstündiges Erwärmen zu Ende führt. Etwa die Hälfte des Magnesiums wird dabei verbraucht. Dann wird in der üblichen Weise unter Eiskühlung mit CO_2

Digitized by Google

gesättigt, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte nach gutem Auswaschen mit Kochsalzlösung die rohe *Dekalin-β-carbonsäure* durch Natriumcarbonatlösung entzogen.[1]) Salzsäure scheidet die Säure als gelbliches Öl wieder daraus ab, das durch Ausschütteln mit Äther isoliert und über Chlorcalcium getrocknet wird; Ausbeute etwa 3 g. Es erhärtet von selbst erst bei wochenlangem Aufbewahren, ziemlich schnell nach dem Impfen mit fester Säure, aber immer nur zum Teil[2]), ist also ein Gemenge mehrerer Verbindungen, die nach unseren bisherigen Erfahrungen am einfachsten über die *Säureamide* hinweg voneinander getrennt werden.

9,1 g des Rohproduktes werden mit 5 g Phosphortrichlorid erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen und die phosphorige Säure sich gut abgesetzt hat. Dann wird von ihr in eisgekühltes, konz. Ammoniak abgegossen. Dabei fällt das Gemisch der Amide in weißen Flocken aus. Es wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten setzen sich daraus glänzende Blättchen ab, deren Schmelzpunkt zunächst bei etwa 175° liegt, durch öfteres Umkrystallisieren aber bis auf 195° getrieben werden kann.

0,1487 g Subst.: 9,95 ccm N (20°, 747 mm).
$C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,66.

Aus den Mutterlaugen davon fällt bei vorsichtigem Verdünnen ein zweiter Stoff aus, der anfangs um 150°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol bei 165—166° schmilzt. Er bildet farblose Nädelchen und hat ebenfalls die Zusammensetzung eines *Dekalin-carbonsäure-amids*;

0,1186 g Subst.: 8,15 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,84.

Die *Ausbeute* an hochschmelzendem Amid beträgt 2,7 g, die an niedrigschmelzendem 5,4 g.

---

[1]) Das Gemenge neutraler Stoffe, das im Äther zurückbleibt, haben wir bisher noch nicht in seine Einzelbestandteile zerlegt.

[2]) Der erstarrte Anteil schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 80—82°, also bei fast derselben Temperatur wie die *Dekalin-β-carbonsäure*, die Ipatiew durch Hydrierung von tetrahydro-β-naphtoesaurem Natrium bei 360° und 119 Atmosphären erhalten hat [B. 42, 2100 (1909)].

Digitized by Google

Beim Diazotieren nach Bouveault (auf 1,8 g Amid 12 g konz. Schwefelsäure, 2,4 g Nitrit in 12 ccm Wasser) verwandelt sich das Amid vom Schmelzp. 195° in eine *Dekalin-β-carbonsäure*, die sich bereits aus der noch warmen Lösung in fester Form abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser farblose Nädelchen vom Schmelzp. 103°.[1])

0,1679 g Subst.: 0,4476 g CO_2, 0,1535 g H_2O.
$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,88 H 10,01 Gef. C 72,73 H 10,23.

Die *Dekalin-β-carbonsäure* aus dem Amid vom Schmelzpunkt 165—166° haben wir dagegen bisher noch nicht krystallisiert erhalten. Sie destilliert unter 15 mm Druck um 150° als farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen in eine glasige, fadenziehende Masse übergeht.

0,2934 g Subst.: 0,7858 g CO_2, 0,2650 g H_2O.
$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,88 H 10,23 Gef. C 73,06 H 10,11.

2. Aus *cis-Chlordekalin*: Die Synthese wurde wie vorher mit 4,3 g cis-β-Chlordekalin durchgeführt. Die Grignardierung verlief sehr viel glatter als bei „technischem" Chlordekalin; Ausbeute etwa 3 g *öliger Dekalin-β-carbonsäure*. Sie wurden durch Erwärmen mit 6 ccm Thionylchlorid in das Chlorid und 1 g von diesem weiter in das *Amid* verwandelt. Es krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nädelchen, schmolz bei 163—164° und gab mit dem niedrigschmelzenden Säureamid aus technischem Chlordekalin keine Schmelzpunkterniedrigung.

cis-Dekalin-β-carbonsäure-anilid: 1 g des Säurechlorids wurde in 15 ccm Äther mit 1,1 g Anilin umgesetzt. Dabei fiel fast nur salzsaures Anilin aus. Die Hauptmenge des Anilids war im Filtrat davon enthalten und blieb beim Verdunsten des Äthers in fester Form zurück. Es kommt aus 50prozentigem Alkohol in mikroskopischen Nädelchen heraus und schmilzt bei 128—130°.

0,1815 g Subst.: 0,5283 g CO_2, 0,1433 g H_2O.
$C_{17}H_{23}ON$ Ber. C 79,33 H 9,01 Gef. C 79,40 H 8,85.

3. Aus *trans-Chlordekalin*: Die Organomagnesiumverbindung bildete sich in diesem Fall nicht ganz so leicht wie aus der cis-Verbindung. Die *Säure* daraus schmolz bei 100—102°;

[1]) In den Mutterlaugen davon fand sich manchmal noch eine sehr geringe Menge einer zweiten, in Blättchen krystallisierenden Säure vom Schmelzp. 143—145°.

Digitized by Google

Mischschmelzpunkt mit der krystallisierten Säure aus technischem Chlordekalin unverändert.

trans-Dekalin-β-carbonsäure-anilid ist ebenfalls leicht löslich in Äther. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 155—158°. Ein Gemisch davon mit dem Anilid der cis-Säure beginnt sich bereits von 120° an zu verflüssigen.

0,1185 g Subst.: 0,3446 g CO_2, 0,1002 g H_2O.
$C_{17}H_{23}ON$ Ber. C 79,33 H 9,01 Gef. C 79,33 H 9,40.

Versuche mit technischem Dichlordekalin, $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Die mehrfach chlorsubstituierten Dekaline haben wir bisher nur zu unserer vorläufigen Orientierung untersucht, soweit sie uns in Form der hochsiedenden Nachläufe vom technischen Chlordekalin ohne besonderen Aufwand von Arbeit zur Verfügung standen. Ein erheblicher Teil dieser Nachläufe destillierte unter 18 mm bei 148—150°, also ungefähr bei der Temperatur, die Leroux als Siedepunkt seines Dichlordekalins angibt. Er diente uns als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

Technisches Hexalin, $C_{10}H_{14}$.

50 g technisches Dichlordekalin wurden 2 Stunden mit 75 g Anilin gekocht und dann weiter verarbeitet, wie oben unter „Oktalin" beschrieben. Sie liefern etwa 20 g eines noch durch geringe Mengen von *Oktalin* verunreinigten *Hexalins*; Siedep.$_{15}$ 75 bis 85°, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das sich an der Luft unter Braunfärbung schnell verändert.

0,1505 g Subst.: 0,4909 g CO_2, 0,1513 g H_2O.
$C_{10}H_{14}$ Ber. C 89,48 H 10,52 Gef. C 88,98 H 11,25.

Technisches Hexalin und Brom.

6,7 g des frisch destillierten Kohlenwasserstoffs in 35 g Chloroform werden bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 16 g Brom in 80 g Chloroform versetzt, bis die Farbe des Halogens sich einige Augenblicke hält; ein kleiner Teil der Bromlösung bleibt dabei unverbraucht in der Bürette. Das Rohprodukt der Bromierung, ein zähflüssiges, farbloses Harz, wird nach dem Verdunsten des Chloroforms in warmem absolutem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten etwa 10 g nicht einheitlicher Substanz vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 143—150°. Ein Teil davon bleibt bei erneutem Erwärmen mit Alkohol zurück. Er wird wiederholt aus wenig Chloroform umkrystallisiert und bildet dann farblose Prismen vom Schmelzpunkt 200° und dem Bromgehalt eines *Hexalintetrabromids* [Stoff A]:

0,1231 g Subst.: 0,2036 g AgBr.

$C_{10}H_{14}Br_4$ Ber. Br 70,44 Gef. Br 70,39.

Das alkoholische Filtrat davon scheidet beim Erkalten die charakteristischen, kammartig vereinigten Nadeln des bei 170° schmelzenden *β-Oktalin-dibromids* [Stoff B] ab. Aus den Mutterlaugen von diesen wird schließlich durch Verdünnen das vorhin schon erwähnte *Hexalintetrabromid* vom Schmelzp. 184° [Stoff C] als weißes Krystallmehl ausgefällt:

0,1579 g Subst.: 0,2606 g AgBr.

$C_{10}H_{14}Br_4$ Ber. Br 70,44 Gef. Br 70,24.

Die *Ausbeuten* an diesen drei festen Bromiden sind ziemlich gering, an reinem A und C je 1 g, an B 2 g. Ein erheblicher Teil, namentlich der Tetrabromide, wird beim Erwärmen mit Alkohol anscheinend verändert und in die zähflüssigen, farblosen Harze verwandelt, die bei völligem Eintrocknen der verschiedenen Mutterlaugen zurückbleiben.

Schließlich haben wir auch noch den unter 18 mm von 125—145° übergehenden Anteil des Rohproduktes aus Dekalin und Chlor mit Anilin gekocht und so ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe gewonnen, aus dem wir nach dem Bromieren ebenfalls β-Oktalindibromid vom Schmelzpunkt 170° und die beiden krystallisierten Hexalintetrabromide isolieren konnten.

Oxydation des technischen Hexalins mit Kaliumpermanganat.

Der Abbau wurde mit 8 g Hexalin und 1100 ccm 4prozentiger Permanganatlösung ganz ebenso wie beim Oktalin durchgeführt. Er ergab in dem im Scheidetrichter erhaltenen Ätherauszug neben etwas *Cyclohexan-1,2-diessigsäure* (0,1 g) etwa 2 g einer Säure von der Zusammensetzung der *Hexahydrophtalsäuren*, die wir in Form ihres Dimethylesters, eines farblosen Öles, Siedep.$_{15}$ 175—180°, zur Analyse brachten:

0,1847 g Subst.: 0,4088 g CO_2, 0,1392 H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,97 H 8,05 Gef. C 60,38 H 8,43.

Aus den Mutterlaugen davon ließ sich im Apparat nur noch *Oxalsäure* extrahieren.

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf substituierte Pyrrole und Synthese in α-Stellung bromierter Dipyrrylmethen-Farbstoffe;

von *Hans Fischer* und *Heinz Scheyer*.

[Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München].

(Eingelaufen am 12. September 1923).

Von C. Ciamiacian und seinen Mitarbeitern wurde die Einwirkung von Halogen auf Pyrrol und Pyrrolderivate in zahlreichen Arbeiten durchgeführt und aus den Oxydationsergebnissen der bromierten Pyrrolderivate Rückschlüsse auf die Konstitution der bromfreien Verbindungen gezogen. Besonders auffallend ist die große Haftfestigkeit des Halogens am Pyrrolkern, die auch von H. Fischer und Bartholomäus[1] bestätigt wurde. Diesen Autoren gelang es erst durch Erhitzen mit Methylat unter Druck im 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol das Brom durch die Methylgruppe zu ersetzen. Die Hoffnung, mit Hilfe von halogenierten Pyrrolen weitere Synthesen zu vollziehen, sind daher nicht erfüllt worden. Hans Fischer hat dann im Jahre 1915[2]) gefunden, daß bei Einwirkung von Brom auf tetrasubstituierte Pyrrole schön krystallisierende Körper resultieren, die locker gebundenes Brom enthalten und die weiterer Umsetzungen fähig sind. Die Reaktion wurde damals aus äußeren Gründen nicht weiter verfolgt. Wir haben sie neuerdings aufgenommen und teilweise klargestellt.

Zunächst wurde das 2,4-Dimethyl-3-5-dicarbäthoxypyrrol als ein besonders leicht zugängliches Pyrrol[3]) in Angriff genommen. Läßt man auf eine Eisessig- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung dieses Pyrrols ein Mol Brom einwirken, so scheidet sich alsbald eine bromhaltige Verbindung in Form roter Fäden ab, die abgesaugt in wenigen Stunden wieder farblos wird und

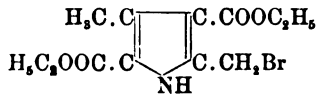
[1]) H. 87, 255 (1913).

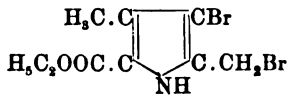
[2]) Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissensch. München 1915, S. 401.

[3]) Knorr. A. 236, 318 (1886).

Digitized by Google

unter Bromabspaltung in das Ausgangsmaterial übergeht. Diese Umwandlung vollzieht sich beim Umfällen der Verbindung aus Alkohol-Wasser augenblicklich. Dagegen lassen sich kleine Proben bei schnellem Arbeiten aus Benzol umkrystallisieren. Wegen seiner großen Zersetzlichkeit konnte nur das scharf abgesaugte und abgepreßte Rohprodukt einer orientierenden Brombestimmung unterworfen werden. Naturgemäß ließ sich eine einwandfreie Analyse nicht erzielen, jedoch unterliegt es keinem Zweifel, daß auf 1 Molekül Pyrrol 1 Atom Brom kommt. Offenbar handelt es sich um eine Molekülverbindung. Wir ließen dann einen Überschuß von Brom (4 Mol) auf 2,4-Dimethyl-3-5-dicarbäthoxypyrrol einwirken und erhielten eine schön krystallisierende, *farblose* Verbindung, die zwar auch labil gebundenes Brom enthält, sich jedoch einwandfrei analysieren läßt. Es handelt sich um ein Substitutionsprodukt von sicherlich folgender Konstitution I:

I. 

II. 

also um 2-Brommethyl-4-methyl-3-5-dicarbäthoxypyrrol. Nachdem im Pyrrol immer die α-Stellnng die reaktionsfähigere ist, sitzt mit größter Wahrscheinlichkeit das Brom in der α-ständigen Methylgruppe. Dies steht auch im Einklang mit den Befunden von U. Colacicchi[1]), der bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 2-5-Dimethylpyrrol neben Eintritt des Chlors in die β-Stellung eine Umwandlung der beiden α-ständigen Methylgruppen in die Aldehydgruppen beobachtete, wobei er als Zwischenprodukt die entsprechenden Dichlorsubstitutionsprodukte annimmt. Bei unserem Körper sitzt das Brom sehr locker. Schon beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol tritt Bromabspaltung ein und es entstand der entsprechende Methyläther, analog mit Äthylalkohol der Äthyläther, beides prachtvoll krystallisierende Verbindungen. Obige Formel I wird weiter gestützt durch das Verhalten des Körpers bei der katalytischen Hydrierung, die unter HBr-Abspaltung das Ausgangsmaterial 2,4-Dimethyl-3-5-dicarbäthoxypyrrol gibt. Bei der Reduktion

[1]) R.A.L. (5), **19**. II. 645 (1910).

Digitized by Google

mit Zinkstaub-Eisessig verlief die Reaktion anders, und es wurde eine schön krystallisierte Verbindung von der Formel $C_{13}H_{17}NO_5$, deren Konstitution wir noch nicht ermitteln konnten, erhalten. Auch Erhitzen mit Wasser führte zu gut krystallisierten Verbindungen, deren Struktur trotz vieler Bemühungen sich noch nicht klarstellen ließ. (Näheres siehe experimenteller Teil und Dissertation Scheyer). Bei Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol erfolgt sehr ähnliche Einwirkung, wie eben beschrieben. 1 Mol Brom gibt einen schön krystallisierenden Körper von großer Unbeständigkeit, den wir nicht näher untersucht haben; bei Einwirkung von 4 Mol Brom auf den Ester hat H. Fischer (l. c.) schon festgestellt, daß ein Körper $C_9H_9NO_2Br_2$ entsteht. Besser stimmen die Analysen auf das um 2 H-Atome reichere Produkt und es handelt sich offenbar um ein 2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol der Konstitution II.

Da nach der Analyse 2 Atome C aus dem Molekül herausgesprengt worden sind und eine Zeisel-Bestimmung ergab, daß die Äthoxylgruppe intakt geblieben ist, hat also das Brom hier ganz analog eingewirkt wie die Salpetersäure, bei der nach H. Fischer und W. Zerweck[1]) in demselben Pyrrol Ersatz des Acetylrestes durch die Nitrogruppe erfolgt, während hier an Stelle des Acetylrestes Brom eintritt. Hiermit im Einklang steht die große Haftfestigkeit des einen Bromatoms. Das zweite Bromatom wird aus denselben Gründen, wie oben angeführt, in α-Stellung sitzen und damit stimmt auch überein, daß man durch Einwirkung von Äthylalkohol und Methylalkohol zu den entsprechenden Äthoxy- und Methoxyderivaten kommt. Die Einwirkung von Wasser führte unter Abspaltung eines Bromatoms zu einem Gemisch von Verbindungen, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

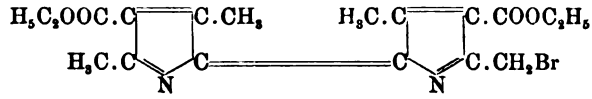
Viel interessanter ist die Einwirkung von Brom im Überschuß auf tri- und disubstituierte Pyrrole mit einer freien α-Stellung. H. Fischer erhielt l. c. dabei prachtvoll krystallisierende Farbstoffe, deren Zusammensetzung bei einzelnen Vertretern festgestellt und für die indigoide Struktur oder die eines Dipyrrylmethens in Betracht gezogen wurde. So wurden

[1]) B. 55, 1949 (1922).

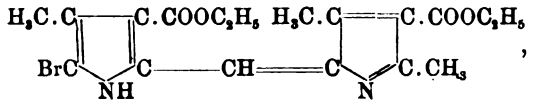
Digitized by Google

für den Farbstoff aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthyoxypyrrol folgende Strukturformeln aufgestellt:

III.



IV.



wobei der indigoiden Strucktur (III) der Vorzug gegeben wurde, weil die Bildung der Farbstoffe fast momentan vor sich geht und bei der Einwirkung von Brom auf Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxypyrrol)methan keine Bromierung sondern nur Oxydation zum entsprechenden Methen erfolgte. Es wurden aber auch damals Beobachtungen gemacht, die mit der indigoiden Formel schwer in Einklang zu bringen sind. So wurde aus dem Hämopyrrol-Farbstoff bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff ein Hämopyrrolgemisch vom selben Schmelzpunkt wie bei der Reduktion des Blutfarbstoffes erhalten, eine Beobachtung, die entschieden für die Methenstruktur spricht. Wir haben neuerdings die Untersuchung dieser Farbstoffe aufgenommen und bewiesen, daß es sich bei der Mehrzahl der Farbstoffe, vielleicht bei allen, um bromierte Methenfarbstoffe handelt. Die bisher untersuchten Verbindungen geben schön krystallisierende komplexe Cu- und Zn-Salze, denen nach Mol-Bestimmung und Analyse 4 Pyrrolkerne zugrunde liegen. Die Analogie mit den Cu-Salzen eindeutiger Dipyrrylmethene liegt auf der Hand und wird weiter gestützt durch ein analoges spektroskopisches Verhalten. Unsere Cu-Salze, wie die von H. Fischer und M. Schubert[1]) untersuchten, geben in Chloroformlösung drei charakteristische Absorptionsstreifen. Ein Streifen liegt im Rot (nur in konzentrierter Lösung zu beobachten) und zwei im Blau; und somit ähneln sie außerordentlich dem komplexen Kupfersalz aus Mesobilirubinogen. Es muß jedoch ausdrücklich dabei betont werden, das letzteres bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte; die Untersuchung wird jedoch fortgesetzt. Um so bemerkenswerter ist es jedoch, daß die Kupfersalze der Porphyrine den Streifen

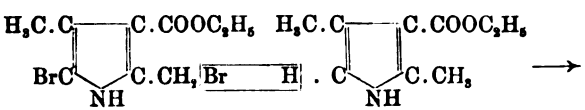
[1]) B. 56, 1202 (1923).

Digitized by Google

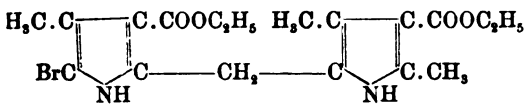
im Rot nicht geben. Während für die Porphyrine charakteristisch ist, daß in sie besonders leicht Eisen einführbar ist, gelingt dies bei den Dipyrrylmethenen bis jetzt nicht. Es erinnern also die Dipyrrylmethene wohl an Gallenfarbstoffderivate, aber an die Porphyrine erinnert nichts. Wie weit hier konstitutionelle Verschiedenheiten zugrunde liegen, muß die weitere Untersuchung ergeben.

Vorläufig haben wir uns hauptsächlich auf die Bearbeitung der Farbstoffe aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol, Hämopyrrol und 2-4-Dimethyl-3-acetylpyrrol beschränkt, und es erscheint folgender Reaktionsweg der wahrscheinlichste, insbesondere wenn man das Verhalten der anfangs beschriebenen tetrasubstituierten Pyrrole bedenkt. Zunächst erfolgt gleichzeitig Eintritt des Broms in die α-ständige Methingruppe und Substitution eines Wasserstoffatoms einer α-ständigen Methylgruppe, so daß wir beim Farbstoff aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol zunächst das Entstehen eines 2-Brommethyl-4-methyl-5-brom-3-carbäthoxypyrrols (V) annehmen. Dieses reagiert dann sofort mit weiterem 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol zum Methan VI, das durch überschüssiges Brom zum Methen IV oxydiert wird.

V.



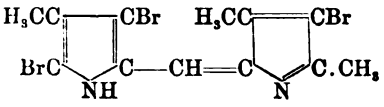
VI.



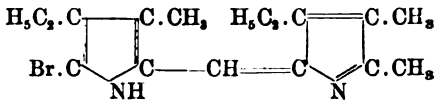
Die Überführung der Methane in Methene durch Brom ist experimentell bewiesen (a. a. O.). Gestützt wird diese Anschauung über den Reaktionsverlauf durch das Verhalten der anfangs beschriebenen Körper I und II, die mit trisubstituierten Pyrrolen und Oxydationsmitteln behandelt in intensiv gefärbte Verbindungen übergehen, die allerdings erst einmal krystallisiert erhalten werden konnten. Eine andere Deutungsweise der Bildung der Farbstoffe ist schlechterdings nicht möglich. So entsteht aus dem 2-4-Dimethylpyrrol das schön krystallisierende 2,4-Dimethyl-3-brom-3′-5′-dibrom-4′-methyldipyrrylmethen (VII).

Digitized by Google

VII.



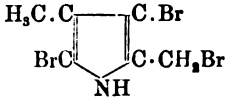
VIII.



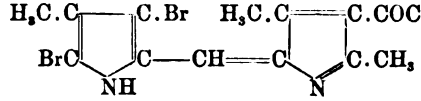
und ebenso aus Hämopyrrol das 2,3-Dimethyl-4-äthyl-3′-methyl-4′-äthyl-5′-bromdipyrrylmethen VIII. Wie man sieht, wird durch die Einwirkung des Broms auf substituierte Pyrrole das Molekül unsymmetrisch. Wir hoffen die Wege zu finden, das Bromatom, sei es direkt, sei es indirekt gegen OH zu ersetzen, um so zu Kombinationen von Oxypyrrolen mit Pyrrolen vom Typ der Bilirubinsäure zu gelangen. Weitere Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin sind im Gange.

Eigenartig verläuft die „Bromreaktion“ bei 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol. Hier entsteht ein prachtvoll krystallisierender Farbstoff, dessen analytische Klarstellung viel Mühe machte. Die Bruttoformel für ihn ist $C_{14}H_{14}ON_2Br_4$. Es ist also nur noch ein Sauerstoffatom vorhanden und wir müssen deshalb annehmen, daß bei der Bildung des Farbstoffes ein Acetylrest zur Abspaltung gelangte. Wenn man das Verhalten des oben beschriebenen 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrols gegen Brom in Betracht zieht und ebenso den Reaktionsmechanismus der Methenbildung, wie eben auseinandergesetzt, so kommt man zu einem Körper mit obiger Bruttoformel auf folgende Weise: Durch Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol tritt zunächst Substitution in der α-ständigen Methingruppe ein zu 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol. Auf dieses wirkt nun Brom wie oben beschrieben. Der Acetylrest wird durch Brom ersetzt und es entsteht (IX). Dieses reagiert nun mit unverändertem 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol zum entsprechenden Methan,

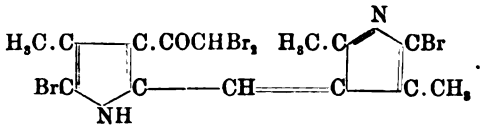
IX.



X.



XI.



Digitized by Google

das sofort zum Methen oxydiert wird, und in diesem erfolgt dann weitere Bromierung in der Seitenkette derart, daß in der Acetylgruppe 2 H-Atome durch Br ersetzt werden; es kommt also ein Farbstoff der Konstitution (X) zustande. Wir wollen jedoch nicht verschweigen, daß aus dem 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol ebenfalls ein Methen entsteht, das die größte Ähnlichkeit mit X zeigt und es ist deshalb auch möglich, daß dem Farbstoff Konstitution (XI) zukäme.

In diesem Falle also müßte zuerst ein 2-Brommethyl-4-methyl-3-acetyl-5-brompyrrol entstehen und dieses müßte sich direkt unter Abspaltung von Acetylbromid mit sich selbst zum Methan kondensieren, das dann durch Brom zum Methen oxydiert wird. Weitere Untersuchungen müssen hierüber Aufschluß geben.

Besonders möchten wir die große Leichtigkeit hervorheben, wie hier durch die brutale Einwirkung von Brom Dipyrrylmethene entstehen, ein Farbstofftyp, der in der Pyrrolchemie offenbar dem Triphenylmethantyp in der Benzolreihe entspricht. Dort sehen wir durch verschiedenartige Oxydationsmittel auf Toluol und Anilin bzw. alkylierte Aniline Triphenylmethan-Farbstoffe enstehen, während hier Dipyrrylmethene beobachtet werden.

Die Tendenz der Pyrrolkerne zu Tripyrrylmethanen zusammenzutreten, ist offenbar gering und dies steht im Einklang mit dem Verhalten der Tripyrrylmethane, die, wie Fischer und Ammann[1]) gezeigt haben, sehr leicht zerfallen in freies Pyrrol und Dipyrrylmethen.

Versuche.

Einwirkung von 1 Mol Brom auf 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

2,4 g des obigen Pyrrols werden in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit 1,6 g Brom zugegeben. Alsbald beginnt die Abscheidung feiner, roter Fäden, die nach dem Stehenlassen über Nacht die ganze Flüssigkeit erfüllen. Das abgesaugte Produkt wird beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit unter Abspaltung von Brom und Hinterlassung des Ausgangsmaterials wieder farblos. Im Substanzgläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel läßt es sich länger

[1]) B. 56, 2319 (1923).

Digitized by Google

aufbewahren. Beim Lösen in Alkohol, worin es sich zunächst mit gelber Farbe löst, und Versetzen der Lösung mit Wasser, scheidet sich das Ausgangsmaterial sofort wieder ab. (Farblose Nadeln mit Schmelzp. 136°, Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial 136°.) Das Bromierungsprodukt schmilzt unter Gasentwicklung bei 120°. Bei schnellem Arbeiten und vor allem, wenn man für rasche Kühlung sorgt, ist es möglich, kleine Substanzmengen aus Benzol umzukrystallisieren. Wird eine aus Benzol rasch umkrystallisierte Probe in Wasser eingetragen, so zeigt die Flüssigkeit deutlich positive Jodkalistärkepapier-Reaktion. Durch HBr-Einwirkung auf das Ausgangsmaterial wird die Verbindung nicht erhalten. Bei der Darstellung kann ebensogut wie Eisessig auch Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet werden.

Eine orientierende Halogenbestimmung des aus Schwefelkohlenstofflösung erhaltenen Rohproduktes wurde, um möglichst geringe Halogenverluste zu erleiden, in folgender Weise ausgeführt. Die Substanz wurde noch CS_2-haltig, auf der Wage in Ammoniakwasser eingetragen und die Flüssigkeit dann, um das entstandene OBr-Ion in das Br-Ion überzuführen, unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Brom titrimetrisch bestimmt.

0,4293 g Subst.: mit 20 ccm $^1/_{10}$n-$AgNO_3$-Lösung versetzt, verbrauchten 8,3 ccm einer $^1/_{10}$ n-NH_4CNS-Lösung.

$C_{13}H_{16}O_4NBr$ Ber. Br 25,1 Gef. Br 21,8.

In Anbetracht der Unbeständigkeit der Substanz ist die Übereinstimmung befriedigend.

Einwirkung von 4 Mol Brom auf 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol: 4 g 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol werden unter schwachem Erwärmen in 60 ccm Eisessig gelöst und in die noch warme Lösung von 40—50° auf einmal 12,8 g Brom (4 Mol) zugegeben. Es tritt Erwärmung ein und nach einigen Stunden beginnen sich die ersten farblosen Nadeln abzuscheiden. Nach dem Stehenlassen über Nacht ist die Flüssigkeit erfüllt von einem farblosen Krystallbrei in Form fächerförmig angeordneter, mikroskopischer Nadeln. Für das Gelingen der Reaktion ist es wesentlich, beim Eintragen des Broms mit der Temperatur nicht zu tief zu gehen, auch darf die Flüssigkeit, nachdem das Brom zugegeben worden ist, nicht mehr zu stark, z. B. zum

Digitized by Google

Sieden, erhitzt werden. Die vom Niederschlag abfiltrierte Mutterlauge scheidet nach eintägigem Stehen nochmals eine reichliche zweite und auch dritte Krystallisation ab. Gesamtausbeute 3,7 g. Das Produkt ist in Chloroform sehr leicht löslich, leicht löslich besonders in der Hitze in Eisessig, Ligroin, Benzol. Zur Analyse wurde nacheinander aus Benzol umkrystallisiert und aus Chloroform-Petroläther umgefällt. Feine, seidenglänzende Fäden, Schmelzp. 155—156°.

0,1655 g Subst.: 0,2739 g CO_2, 0,0791 g H_2O. — 20,54 mg Subst.: 34,175 mg CO_2, 10,025 mg H_2O. — 0,1879 g Subst.: 7,5 ccm N (729 mm, 18°). — 9,686 mg Subst.: 0,405 ccm N (723 mm, 17°). — 0,1796 g Subst.: 0,1055 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_4NBr$	Ber. C 45,27	H 5,07	N 4,40	Br 25,13
	Gef. „ 45,15	„ 5,35	„ 4,49	„ 25,00
	45,38	5,46	4,68.	

A. *Äthoxylderivat. 2-Äthoxymethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol:* Werden 3,4 g des obigen Bromierungsproduktes in 30 ccm Äthylalkohol eingetragen, so gehen sie bei gelindem Erwärmen scheinbar unverändert in Lösung. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so tritt zunächst eine milchige Trübung auf und bei kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit in Eis ist dieselbe von einem Krystallbrei feiner, farbloser Nadeln erfüllt. Das abfiltrierte Produkt (2,2 g) ist halogenfrei, die Mutterlauge HBr-sauer. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Zur Analyse wurde aus Aceton-Wasser umgefällt. Feine glänzende Fäden, Schmelzp. 72°.

0,1405 g Subst.: 0,3050 g CO_2, 0,0973 g H_2O. — 9,853 g Subst.: 0,468 ccm N (723 mm, 18°).

$C_{14}H_{21}NO_5$	Ber. C 59,33	H 7,48	N 4,95
	Gef. „ 59,20	„ 7,75	„ 5,30.

B. *Methoxylderivat. 2-Methoxymethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol:* Die Darstellung des Methoxylderivats erfolgt ganz analog durch Lösen von 1,5 g des Bromierungsproduktes in 10 ccm Methylalkohol unter schwachem Erwärmen. Die klare Lösung wird bis zum Auftreten einer milchigen Trübung in der Kälte mit Wasser versetzt. Nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit in Eis erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei farbloser Nadeln, die nach dem Absaugen nacheinander aus Methylalkohol-Wasser und Aceton-Wasser umgefällt werden. Schmelzp. 79°.

Digitized by Google

10,835 mg Subst.: 0,532 ccm N (718 mm, 22°).
$C_{13}H_{19}NO_5$ Ber. N 5,20 Gef. N 5,37.

C. *Katalytische Hydrierung.* 0,2 g des Bromierungsproduktes werden in 20 ccm Eisessig gelöst und bei Gegenwart von 0,1 g Platinmoor als Katalysator in einer Schüttelbirne hydriert. Nach einer Stunde wird der Versuch unterbrochen. Es wurden bis zu diesem Zeitpunkt mit abnehmender Geschwindigkeit 15 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol Wasserstoff = 14 ccm). Nach dem Abfiltrieren des Platins wird das Filtrat mit Wasser versetzt. Der krystallisierte Niederschlag ist halogenfrei und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzp. 135°. Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol 136°.

D. *Einwirkung von siedendem Wasser.* 1 g des Bromierungsproduktes wird in 20 ccm Wasser aufgeschwemmt und das Ganze etwa 5 Minuten lang unter häufigem Umschwenken zum Sieden erhitzt. Ein Teil der Verbindung geht in Lösung, der Rest bleibt als gelbbraunes Öl zurück. Die von diesem heiß abgegossene und filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen eine geringe Menge farbloser Nadeln ab, diese werden aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt ist halogenfrei und zeigt Schmelzp. 113—114°.

0,0521 g Subst.: 0,1121 g CO_2. — 5,018 mg Subst.: 10,687 mg CO_2, 3,111 mg H_2O. — 5,79 mg Subst.: 0,291 ccm N (731 mm, 16°).

$C_{24}H_{32}N_2O_9$	Ber. C 58,50	H 6,55	N 5,69
	Gef. „ 58,68	—	„ 5,71
	„ 58,08	„ 6,94	—

Molbestimmung nach Rast[1]) in Kampfer: 0,0084 g Substanz in 0,1020 g Kampfer ergaben eine Depression von 14°.

Ber. Mol = 492,3
Gef. Mol = 235,3.

Wahrscheinlich ist bei der hohen Temperatur ein Zerfall des Moleküls eingetreten.

E. *Einwirkung von Zinkstaub-Eisessig.* 0,5 g der Verbindung werden in 20 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und das Ganze am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wird dann innerhalb 2—3 Minuten 1 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und hierauf noch kurze Zeit aufgekocht. Dann wird filtriert und das Filtrat so lange mit

[1]) K. Rast, B. 55, 1051 (1922).

Digitized by Google

Wasser versetzt, bis Fällung eintritt. Das halogenfreie Produkt, büschelförmig angeordnete Nadeln, wird abgesaugt. Zur Analyse wird nacheinander aus Chloroform-Petroläther und Alkohol-Wasser umgefällt. Schmelzp. 120°. Ehrlichsche Reaktion in der Hitze positiv.

20,605 mg Subst.: 44,090 mg CO_2, 12,790 mg H_2O. — 11,633 mg Subst.: 0,559 ccm N (719 mm, 20°).

$C_{13}H_{17}NO_5$	Ber. C 58,33	H 6,42	N 5,24
	Gef. „ 58,36	„ 6,95	„ 5,30.

Einwirkung von 4 Mol Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol.

2-Brommethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol: Die Darstellung erfolgt wie a. a. O. S. 417 angegeben. Das scharf von Eisessig abgesaugte Produkt wird zur Analyse aus Chloroform-Petroläther umgefällt.

5,351 mg Subst.: 4,070 mg AgJ.

$C_9H_{11}O_2NBr_2$ Ber. OC_2H_5 13,86 Gef. OC_2H_5 14,59.

Elementaranalysen siehe a. a. O. S. 417—418.

A. *Äthoxylderivat.* 2-Äthoxymethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol: 5 g des Bromierungsproduktes werden, nachdem sie vorher aus Eisessig umkrystallisiert worden sind, in 30 ccm Alkohol eingetragen. Die Verbindung wird durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, dann wird filtriert und bis zum Auftreten einer milchigen Trübung das Filtrat mit Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen in Eis ist die Flüssigkeit erfüllt von einem Krystallbrei farbloser Nadeln, der abfiltriert und zur Analyse aus Alkohol-Wasser umgefällt wird. Ausbeute 2 g. Das Produkt ist halogenhaltig und zeigt in der Hitze positive Ehrlichsche Reaktion. Schmelzp. 101°.

0,1669 g Subst.: 0,2797 g CO_2, 0,0810 g H_2O. — 0,1556 g Subst.: 0,2581 g CO_2, 0,0789 g H_2O. — 0,1146 g Subst.: 5,3 ccm N (714 mm, 18°). — 0,1835 g Subst.: 7,80 ccm N (718 mm, 18°).

$C_{11}H_{16}NO_3Br$	Ber. C 45,51	H 5,56	N 4,83
	Gef. „ 45,70	„ 5,43	„ 5,10
	„ 45,27	„ 5,68	„ 4,71.

B. *Methoxylderivat.* 2-Methoxymethyl-3-brom-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol: 0,3 g des Bromierungsproduktes werden in 15 ccm Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und

Digitized by Google

die Lösung mit Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen in Eis scheiden sich feine, farblose Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser bei 98—99° schmelzen.

12,577 mg Subst.: 0,591 ccm N (720 mm, 20°).

$C_{10}H_{14}O_3NBr$	Ber. N	5,07
	Gef. „	5,19.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethylpyrrol.

1 g reines 2,4-Dimethylpyrrol wird in 20 ccm Eisessig gelöst und auf einmal 1,6 g (1 Mol) Brom in 5 ccm Eisessig zugegeben. Es tritt starke Erwärmung, Dunkelfärbung und HBr-Entwicklung ein. Fast augenblicklich scheidet sich ein roter Krystallbrei ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Dieser wird abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen. Ausbeute 0,5 g. Die zunächst violett gefärbte Verbindung wird zweimal aus Chloroform-Petroläther umgefällt. Das Produkt, Nadeln, ist nun rot, färbt sich ab etwa 210° dunkel und schmilzt bis 260° nicht.

20,715 mg Subst.: 21,955 mg CO_2, 4,590 mg H_2O. — 0,1726 g Subst.: 9,1 ccm N bei 699 mm, 17°. — 0,1642 g Subst.: 8,7 ccm N bei 711 mm, 16°. — 20,315 mg Subst.: 30,475 mg AgBr.

$C_{12}H_{12}N_2Br_4$	Ber. C	28,58	H	2,40	N	5,56	Br 63,45
	Gef. „	28,90	„	2,48	„	5,71	„ 63,84
		—		—	„	5,85	—

Freie Base. 1,3 g des bromwasserstoffsauren Salzes werden in 30 ccm Chloroform aufgeschlämmt und im Scheidetrichter mit 50 ccm einer 10prozentigen Sodalösung kräftig geschüttelt. Der Farbstoff geht im Chloroform vollständig in Lösung. Nachdem nochmals mit Wasser durchgeschüttelt worden ist, wird das Wasser vom Chloroform getrennt. Letzteres wird mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum verdampft. Der Farbstoff bleibt in Form dunkelroter Nadeln mit bläulichem Oberflächenglanz zurück. Ausbeute 1 g. Der Farbstoff ist in Chloroform sehr leicht löslich, in Benzol leicht löslich, weniger löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther. Zur Analyse wurde er aus Aceton umkrystallisiert. Bei raschem Erhitzen verpufft er unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes bei 192°.

0,2287 g Subst. bewirkten in 17,52 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,080°. K = 26,7.

Digitized by Google

21,100 mg Subst.: 26,590 mg CO_2, 5,310 mg H_2O. — 4,580 mg Subst.: 0,295 ccm N (713 mm, 20°). — 21,440 mg Subst.: 28,440 mg AgBr.

$C_{12}H_{11}N_2Br_3$.	Ber.	Mgw 422,9	C	34,05	H	2,62	N	6,63	Br 56,70
	Gef.	„ 435,7	„	34,37	„	2,81	„	7,04	„ 56,45.

Bei Einwirkung von mehr Brom auf 2,4-Dimethylpyrrol (z. B. 4 Mol Brom) entsteht dieselbe Verbindung, nur ist der freie Farbstoff in diesem Falle dunkler gefärbt.

Kupfersalz des Farbstoffes aus 2,4-Dimethylpyrrol. 0,5 g der reinen freien Base werden in Alkohol gelöst und die abgekühlte Lösung solange mit ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, bis im Filtrat keine neue Fällung eintritt. Es fällt sofort das Kupfersalz aus in Form feiner Nadeln, die im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden Lichte grün sind. Ausbeute 0,5 g. Die Verbindung ist in Chloroform mit roter Farbe sehr leicht löslich, löslich in Benzol, weniger löslich in Aceton; in Eisessig löst sich die Verbindung unter Zersetzung. Bei schnellem Erhitzen tritt scharf bei 211° Zersetzung ein unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes.

21,150 mg Subst.: 24,365 mg CO_2, 4,250 mg H_2O. — 30,620 mg Subst: 2,780 mg CuO.

$C_{24}H_{20}N_4Br_6Cu$	Ber.	C 31,74	H	2,22	Cu	7,01
	Gef.	„ 31,42	„	2,25	„	7,25.

Zinksalz des Farbstoffes aus 2,4-Dimethylpyrrol. 0,5 g des reinen freien Farbstoffes werden in Alkohol in der Hitze gelöst und zu der heißen gesättigten Lösung ebenfalls eine heiße, gesättigte, mit 1 Tropfen Eisessig angesäuerte Lösung von Zinkacetat in Alkohol gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkler rot. Man versetzt hierauf bis zum Auftreten einer leichten Trübung mit Wasser und erhitzt dann die Flüssigkeit zum Sieden. Schon in der Hitze scheidet sich das Zinksalz in Form goldgelb-glitzernder Krystalle ab. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,3 g. Unter dem Mikroskop rote, zu zweien schwalbenschwanzartig verwachsene Prismen, die im auffallenden Lichte sehr schön metallisch rot-goldgelb-grün glänzen. Die Lösung in Alkohol zeigt starke rot-grüne Fluoreszenz.

Zinksalz von Bis-(2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl)-methen.

Das zum Vergleich dargestellte Zinksalz des obigen Dipyrrylmethens bekannter Konstitution entsteht ganz analog

Digitized by Google

beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Methens mit einer solchen von Zinkacetat. Die Lösung fluoresziert ebenfalls rot-grün, jedoch schwächer wie die der Br-haltigen Verbindungen. Das abgesaugte Zinksalz bildet ziegelrote, rhomboedrische Tafeln vom Schmelzp. 215°.

Cu-Salz des Methens, erhalten durch Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol.

0,5 g Farbstoff in alkoholischer Lösung werden mit ammoniakalischer Cu-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, und es scheidet sich das Cu-Salz in Form roter Rhomboeder, mit grünem, metallischem Oberflächenglanz ab. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, zur Analyse aus Aceton-Wasser umgefällt. Die Verbindung zersetzt sich bei 194—196°. In Chloroform ist sie sehr leicht löslich, in Aceton leicht löslich, in Alkohol weniger löslich.

4,016 mg Sbst.: 0,350 mg CuO

$C_{36}H_{40}N_4O_8Br_2Cu$ Ber. Cu 7,22 Gef. 6,96.

Molbestimmung. 0,3361 g Subst. bewirkten in 20,1 g Chloroform (K 35,9) eine Siedepunktserhöhung von 0,06°.

Ber. M. 879,8 Gef. 997,5.

Zinksalz desselben Dipyrrylmethens. Die Darstellung erfolgt analog wie bei dem Farbstoff aus Dimethylpyrrol; die Lösung fluoresziert auch hier intensiv rot-grün. Das Zinksalz bildet flache, rote Prismen mit metallisch-goldenem Glanz. Zur Analyse wurde aus Aceton-Wasser umgefällt. Schmelzp. 242°.

30,715 mg Subst.: 2,810 mg ZnO.

$C_{36}H_{40}N_4O_8Br_2Zn$ Ber. Zn 7,42 Gef. 7,35.

Einwirkung von 2 Mol Brom auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol.

4,5 g der obigen Verbindung, die vorher aus Essigsäure umkristallisiert war, werden in 40 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und in die abgekühlte Lösung auf einmal 6,4 g Brom eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und unter HBr-Entwicklung scheidet sich fast augenblicklich ein roter Farbstoff ab. Es wird über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen abgesaugt. Ausbeute 1,5 g. Zur Analyse wird aus Chloroform-Petroläther umgefällt. Die Verbindung gibt dieselben

Digitized by Google

Analysenergebnisse, wie das aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol bei der Bromierung erhaltene Produkt.

4,764 mg Subst.: 4,661 mg CO_2, 0,970 mg H_2O. — 4,663 mg Subst.: 0,1813 ccm N (723 mm, 14°).

$C_{14}H_{15}N_2Br_5O$.	Ber. C 26,81	H 2,41	N 4,47
	Gef. „ 26,68	„ 2,28	„ 4,40.

Die Analysen des aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol erhaltenen bromwasserstoffsauren Salzes sowie der freien Base vgl. a. a. O. S. 408 -409. *Zinksalz dieses Methens*: Die Darstellung erfolgt durch Zusammengießen der Lösung des Farbstoffes in Alkohol mit einer Lösung des Zinkacetates in Alkohol. Die stark fluoreszierende Flüssigkeit wird über Nacht stehen gelassen. Das Zinksalz krystallisiert in Form von roten Nadeln mit schwach goldgelbem Metallglanz aus. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern färbt sich nach und nach schwarz.

Kupfersalz des aus Hämopyrrol durch Brom erhaltenen Farbstoffes.

Das Kupfersalz wird erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes mit ammoniakalischer Cu-Lösung. Die Verbindung fällt sofort in krystallisiertem Zustande aus und bildet rote Nadeln mit smaragdgrüner Oberflächenfarbe. Schmelzp. unscharf 158°.

Spektroskopische Untersuchung der Komplexsalze.

(In Chloroform.)

a) Cu-Salz des Methens erhalten durch Brom aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol: Die konz. Lösung zeigt einen Streifen im Rot. Beginn der Absorption unscharf bei 668,5—636,9. Endabsorption nach geringer Vorbeschattung 581,2. In großer Verdünnung verschwindet dieser Streifen, dagegen treten zwei andere auf: nach geringer Vorbeschattung 544,7 bis 528,7, 497,5—474,7; Endabsorption 409,2.

b) Cu-Salz des Methens, erhalten durch Brom aus 2,4-Dimethylpyrrol: Die konz. Lösung zeigt einen Streifen im Rot, Beginn der Absorption unscharf bei 662,6—635,0; Endabs. nach Vorbeschattung 573,9. In äußerster Verdünnung verschwindet der rote Streifen, dagegen treten zwei neue Streifen auf: 530,0—518,3, 438,4—462,4; Endabsorption 408,5.

Das von H. Fischer und M. Schubert aus Bis-(2,4-Dimethylpyrryl)-methen dargestellte Kupfersalz [B. **56**, 1202 (1923)] zeigte folgenden ganz analogen spektroskopischen Befund bei Einhaltung derselben Bedingungen wie oben. In konz. Lösung ein Streifen im Rot von 643—577,7; Endabsorption 556,2. In stark verdünnter Lösung verschwindet dieser Streifen, dagegen zwei neue Streifen 508,3—493,2, 461—442,8; Endabsorption 406,1.

Das Zinksalz des Farbstoffes, erhalten durch Brom aus 2,4-Dimethylpyrrol, zeigt in verdünnter Lösung einen Streifen 538,5—463; Endabsorption 409,2.

Digitized by Google

Über die Synthese von Pyrazolaldehyden I;

von *C. A. Rojahn* und *Karl Fahr*.

[Aus den Pharmazeut. Instituten der Universität Frankfurt a. M. und der techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 19. September 1923.)

Im Vergleich zu der großen Zahl der aliphatischen und isocyclischen Aldehyde, die in den letzten Jahrzehnten bearbeitet wurden, sind die Angaben über heterocyclische Aldehyde in der Literatur nur sehr spärlich zu finden. Zudem sind diese Aldehyde meistens nur als Nebenprodukte erhalten worden.

Insbesondere über Pyrazolaldehyde finden sich anscheinend nur zwei Angaben und zwar von A. Felix und P. Friedländer[1]), die bei der Spaltung von Phenyl-methyl-pyrazol-indigo Anthranilsäure und den 1-Phenyl-3-methyl-2-pyrazolon-4-aldehyd erhielten, und von v. Rothenburg[2]), der durch Kalkdestillation aus der Pyrazoloncarbonsäure in äußerst geringer Menge einen Körper mit Aldehydeigenschaften erhielt. Derivate werden nicht beschrieben.

Da anscheinend noch nicht versucht wurde, mit Hilfe der bekannteren Methoden heterocyclische, insbesondere Pyrazolaldehyde zu synthetisieren, sollte diese Arbeit einen Teil der Lücke ausfüllen.

Im Hinblick auf die besondere physiologische und pharmakologische Wirksamkeit der Verbindungen mit polyvalentem Stickstoff erscheint es nicht ausgeschlossen, über die reaktiosfähigen Aldehyde zu therapeutisch brauchbaren Stoffen zu gelangen.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Antipyrin- und Pyrazoloncarbonsäuren, von denen es bisher nicht gelang, die Säurechloride, die zu den meisten Aldehydsynthesen gebraucht wurden, darzustellen, wurden zunächst die weit weniger empfindlichen Pyrazole und Chlorpyrazole untersucht.

Von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol bzw. der zugehörigen 4-Carbonsäure ausgehend, wurde nach folgenden Methoden vergeblich versucht, den 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-aldehyd zu erhalten: 1. Gattermann-Koch.

[1]) M. 31, 55, 773 (1910); C. 1788, I (1910). [2]) J. pr. [2] 51, 58.

Digitized by Google

2. Sonn u. Müller (Anilid → Imidchlorid → Aldehyd). 3. Piria Destillation des Ba-Salzes der Carbonsäure). 4. Weil (Reduktion des Na-Salzes der Carbonsäure mittels Na-Amalgam bei Gegenwart von Toluidin und Borsäure). 5. Claisen (Säurechlorid → Säurecyanid → Schiffsche Base → Aldehyd). 6. Étard (Oxydation von 3,4-Dimethyl-chlorpyrazol mittels Chromylchlorid in CS_2).

Nur nach der Étardschen Methode wurden Spuren Aldehyd erhalten und über das Phenylhydrazon identifiziert. Dagegen gelang es nach Überwindung einiger Schwierigkeiten, durch Übertragung der von Rosenmund ausgebauten Aldehydsynthese[1]) auf das Pyrazolsystem beliebige Pyrazolaldehyde meist in ganz guter Ausbeute darzustellen. Rosenmund konnte durch partielle Vergiftung des Palladiumkatalysators, durch Zugabe geringer Mengen von geschwefeltem Chinolin („Regulator S"), die Reduktion von Säurechloriden bei der Aldehydstufe festhalten. Er erhielt jedoch nebenher meist auch die entsprechenden Alkohole und Ester.

Bei der Reduktion von Pyrazolcarbonsäurechloriden wurde die Beobachtung gemacht, daß der verwendete Bombenwasserstoff vollständig von Sauerstoff- und Wasserdampf befreit werden mußte. Andernfalls überwog die Bildung der Säureanhydride sehr stark das angestrebte Ziel der Reaktion.

Wie schon bemerkt, entstehen aus den von Rosenmund bisher untersuchten stickstoffreien Säurechloriden Aldehyde nur dann in guter Ausbeute, wenn eine geringe Menge (5—20 mg) des „Regulators S" bei der Reduktion zugegen ist. Daraufhin von uns angestellte Versuche ergaben, daß bei der Darstellung der Pyrazolaldehyde der Regulator jedenfalls keine wesentliche Rolle spielt. Die Ausbeute an Aldehyd wurde dadurch nicht verbessert, sondern lediglich die Geschwindigkeit der Salzsäureabspaltung verringert. Es scheint uns, als ob bei der Reduktion stickstoffhaltiger Säurechloride das heterocyclische Ringsystem selbst die Rolle des Regulators übernimmt.

Nach den Angaben von Rosenmund und Zetzsche[2]), die kerngebundenes Halogen mit Hilfe von Palladiumwasserstoff herauslösten, wäre vielleicht zu erwarten gewesen, daß das im Chlorpyrazol am heterocyclischen Kern sitzende Chlor herausgespalten würde. Dieses konnte aber weder bei Halogen in 3 oder 5 Stellung noch bei solchen in 4 Stellung[3]) beobachtet werden, was sich auch mit den Beobachtungen deckt, die A. Michaelis und Rojahn[4]) betreffs der außerordentlichen Haftfestigkeit des kerngebundenen Halogens in den 4-Keton-pyrazolen gemacht haben.

---

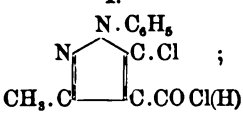
[1]) B. 51, 578, 585, 594 (1918); B. 54, 425 (1921). [2]) B. 51, 578 (1918).
[3]) Hierüber wird später berichtet. [4]) B. 50, 737 (1917).

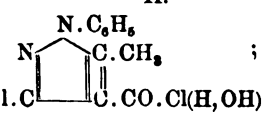
Digitized by Google

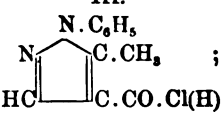
Als die Reduktionsverhältnisse bei dem nach einer verbesserten Vorschrift in ganz guter Ausbeute erhältlichen 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid genügend studiert waren, wurde die Reaktion auch auf andere Pyrazolcarbonsäure-chloride übertragen, ohne daß sich vorerst Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch kernbenachbarte Substituenten hätten feststellen lassen. Die Ausbeute an Aldehyd bei den verschiedensten Säurechloriden ist nicht wesentlich verschieden und schwankt oft bei demselben Chlorid ohne eindeutig festzustellenden Grund zwischen 20 und 65 Proc.

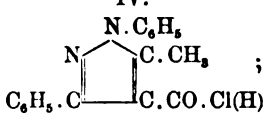
Es wurden folgende Säurechloride der Reduktion unterworfen:

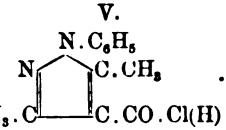
1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid, (I)
1-Phenyl-3 chlor-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäurechlorid, (II)
1 Phenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid, (III)
1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid, (IV)
1-Phenyl-3,5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid. (V)

I.  ;

II.  ;

III.  ;

IV.  ;

V.  .

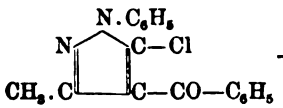
Bei allen diesen Chloriden, bis auf (II), das nicht in dieser Hinsicht untersucht wurde, erhielten wir bei der Hydrierung mit nicht sauerstoffreiem Wasserstoff die entsprechenden Säureanhydride in ganz guter Ausbeute neben mehr oder weniger oder keinem Aldehyd. Die gewonnenen Aldehyde wurden durch verschiedene Derivate charakterisiert. Bei dem 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-aldehyd wurde die Beobachtung gemacht, daß er unter den üblichen Bedingungen keine Bisulfitverbindung bildet.

A. Michaelis und Bender[1]) und A. Michaelis und Rojahn[2]) konnten Ketone vom Typus (VI) durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohre zu bicyclischen Verbindungen, von ihnen Bipyrazole genannt (VII), kondensieren.

[1]) . **36**, 524 (1903). [2]) B. **50**, 778 (1917).

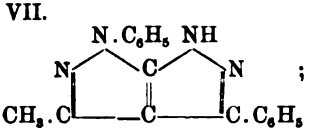
Digitized by Google

VI.



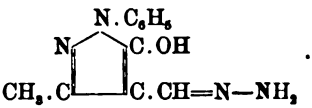
+ $NH_2.NH_2$ =

VII.



;

VIII.



.

Ein Versuch der analogen Umwandlung vom Aldehyd I aus führte nicht zum Ziel. Wir erhielten durch die Einwirkung von 50-proc. Hydrazinhydrat bei 200—210° in geringer Menge einen chlorfreien alkalilöslichen Körper, den wir für das Hydrazon des entsprechenden Pyrazolon-aldehyds (VIII) halten.

Dafür spricht, daß bei seiner Benzoylierung nach Schotten-Baumann ein um 1 Mol. wasserärmerer N-Benzoylkörper entsteht, von dem wir annehmen, daß er das benzoylierte Bipyrazol unserer Reihe (entsprechend VII) darstellt. Weitere Versuche, über die später berichtet wird, sollen die Verhältnisse in dieser Beziehung bei diesem und anderen Pyrazolaldehyden klären. Wegen Mangels an Material und Zeit mußte vorläufig von einer Weiterverfolgung Abstand genommen werden. — Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat bei tieferer Temperatur wird aus Aldehyd I das Halogen nicht herausgespalten, neben Verharzungsprodukten bildet sich stets nur das Hydrazon des in 5-gechlorten Aldehyds.

Vorliegende Arbeit wurde durch einen Zuschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und durch freigebigste Überlassung von Chemikalien durch die Höchster und die Elberfelder Farbwerke ermöglicht. Es sei auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-aldehyd (I).

Nach Étard. $^1/_{10}$ Mol (20,66 g) 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol wurden in 125 g Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu im Verlaufe von 8 Stunden eine Lösung von $^2/_{10}$ Mol (31 g) Chromylchlorid in 200 g Schwefelkohlenstoff in Anteilen von je etwa 10 g gegeben. Die Temperatur wurde unter 47° gehalten. Es schied sich ein braunrotes Öl und wenig braune klebrige Flocken aus, die nach 12 Stunden abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in einem Rundkolben im Vakuum auf dem Wasserbade ge-

Digitized by Google

getrocknet wurden. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung sofort dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab, mit einigen cmm Bisulfitlösung geschüttelt, etwa 0,2 g Aldehydbisulfitverbindung, die, in Wasser gelöst, mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, versetzt ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 172—173° abschied.

Da der Mischschmelzpunkt mit dem Phenylhydrazon des später nach der Rosenmundschen Methode dargestellten Aldehyds keine Depression zeigte, handelt es sich um das Phenylhydrazon des obigen Aldehyds.

Die ätherische Lösung des Aldehyds reduziert Fehlingsche Lösung und scheidet aus ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel ab.

Aus der von der Chromyldoppelverbindung abfiltrierten Schwefelkohlenstofflösung wurde der größte Teil des angewandten Chlorpyrazols zurückerhalten.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure.

Die von Michaelis, Voss und Greiss[1]) angegebene Darstellungsweise, die nur schlechte Ausbeute ergab, wurde folgendermaßen modifiziert:

50 g 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol wurden in 350 g konz. Schwefelsäure und 100 g Eisessig unter guter Kühlung gelöst und unter ständigem Rühren mit einer starken Turbine tropfenweise eine Lösung von 100 g Chromsäure in 175 g Wasser und 50 g Eisessig zugegeben. Als nach etwa 10 Stunden die Oxydation beendet war, wurde das Reaktionsgemisch in 2 Liter Eiswasser gegossen, wodurch sich die Säure flockig und fast farblos ausschied. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Benzol und dem Trocknen auf dem Wasserbade wurden mindestens 35 g = 70 Proc. der Theorie erhalten. Wenn noch eine weitere Reinigung notwendig war, konnte die Säure in Natriumcarbonatlösung gelöst und unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt werden. Ein Teil aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 223—224°.

Aus dem zum Nachwaschen benutzten Benzol wurden noch etwa 8 g unverändertes Chlorpyrazol zurückerhalten.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid (I).

40 g obiger Säure wurden mit 220 g frisch destilliertem Thionylchlorid auf dem Wasserbade 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Ab-

[1]) B. 34, 1303 (1901).

Digitized by Google

destillieren des überschüssigen Thionylchlorids erstarrte das Säurechlorid und konnte durch Destillation im Vakuum vollends gereinigt werden. Die Hauptmenge ging unter 20—25 mm Druck zwischen 200—210° über. Eine Probe zeigte, aus Petroläther umkrystallisiert, den von Michaelis, Voss und Greiss[1]) angegebenen Schmelzp. 78°.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-aldehyd.

5 g des 4-Carbonsäurechlorids werden in 20 ccm, über Natrium getrocknetem Xylol gelöst, mit 1 g 5-proc. Bariumsulfat-Palladiumkatalysator und einigen Glasperlen oder kurzen Rohrstückchen in das Reduktionsrohr gebracht und im Ölbade auf 150—160° erhitzt. Gleichzeitig wird ein Wasserstoffstrom, der zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff, Feuchtigkeit usw. eine glühende Kupferspirale, eine Waschflasche mit gesättigter Permanganatlösung und eine Trockenbatterie passiert, mäßig schnell hindurchgeleitet. Die abgespaltene Salzsäure wurde in 5 ccm-weise vorgelegter n/1 KOH aufgefangen, wodurch der Reaktionsverlauf kontrolliert werden konnte.

Die ersten drei Viertel der theoretisch zu erwartenden Salzsäure wurden in ziemlich gleichen Zeitabständen abgespalten, während die Abspaltung des letzten Viertels bedeutend langsamer geht. Je nach Brauchbarkeit des Katalysators und des Xylols ist die Reduktion nach 4—5 Stunden beendet. Nun filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit Xylol nach und schüttelt das Filtrat mit 20 ccm Bisulfitlösung längere Zeit und läßt über Nacht stehen. Die abgeschiedene Bisulfitverbindung wog im günstigsten Falle 4 g, entsprechend einer Aldehydausbeute von 63%.

Aus der wäßrigen Lösung der Bisulfitverbindung kann der Aldehyd nach dem Versetzen mit Soda mittels Wasserdampf übergetrieben werden, was jedoch lange Zeit in Anspruch nimmt. Der Aldehyd bildet so farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 142—143°. Er ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Xylol. Umkrystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin stellt er kleine verfilzte Nadeln dar.

Bei späteren Darstellungen wurde der Aldehyd direkt durch Einengen der vom Katalysator abfiltrierten Xylollösung erhalten.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

0,1244 g Subst. (im Vakuum getrocknet): 13,7 ccm N (18°, 755 mm).
$C_{11}H_9ON_2Cl$ Ber. N 12,71 Gef. N 12,75.

Phenylhydrazon. 1 g obiger Bisulfitverbindung wurde in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0,5 g Natriumacetat geschüttelt. Der nach einger Zeit abgeschiedene flockige Niederschlag des Phenylhydrazons hatte, aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 174°.

0,1129 g Subst.: 17,8 ccm N (18°, 751 mm).
$C_{17}H_{15}N_4Cl$ Ber. N 18,04 Gef N 18,2.

Semicarbazon. 1 g Bisulfitverbindung in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösuug von 0,5 g salzsaurem Semicarbazid in 10 ccm Wasser versetzt, schied nach dem Alkalisieren mit Natriumcarbonat nach eintägigem Stehen das Semicarbazon in Form feiner Nadeln ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 214—215° hatten.

0,0796 g Subst.: 17,2 ccm N (15°, 762 mm)
$C_{11}H_{11}ON_5Cl$ Ber. N = 25,22 Gef. N = 25,25.

Säureanhydrid der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-carbonsäure.

5 g 4-Carbonsäure-chlorid wurden in 20 ccm trockenem Xylol gelöst und unter Zusatz von 1 g 5-proc. $BaSO_4$-Pd-Katalysator und 10 mg geschwefeltem Chinolin[1]) in der üblichen Weise reduziert, ohne daß jedoch der Wasserstoffstrom über eine glühende Kupferspirale zugeleitet wurde. Als Waschflüssigkeit war lediglich Kaliumpermanganat und zum Trocknen konz. Schwefelsäure vorgeschaltet. Nach 18 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, nachdem etwa 80 Proc. der theoretisch zu erwartenden Salzsäure abgespalten war. Die Xylollösung schied beim Schütteln mit Bisulfit 3,8 g eines fein krystallisierten farblosen Körpers aus, aus dem durch Wasser nur eine ganz geringe Menge Aldehydbisulfitverbindung herauslösbar war. Zur Entfernung etwa vorhandener Carbonsäure wurde die Abscheidung mit Sodalösuug ausgezogen und aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 178°.

Da nach den Beobachtungen von Rosenmund auch die Bildung von Ester und Alkohol in Frage kam, wurden 2,56 g einige Zeit mit 25-proc. Kalilauge erhitzt, wobei vollständige Lösung eintrat. Durch Ausfällung

[1]) B. 54, 425 (1921).

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure konnten 2,52 g 4-Carbonsäure vom Schmelzpunkt 223° erhalten werden, was auf das Vorliegen des Säureanhydrids, bei dem 2,64 g hätten erhalten werden müssen, hindeutet.

0,1500 g Subst. 0,3174 g CO_2, 0,0501 g H_2O.

0,1324 g Subst.: 14,7 ccm N (24°, 759 mm) 0,1122 g Subst.: 0,0703 g AgCl.

$C_{22}H_{16}O_2N_4Cl_2$	Ber.	C 58,02	H 3,54	N 12,31	Cl 15,58
	Gef.	„ 57,8	„ 3,7	„ 12,3	„ 15,5

Äthylester der Säure. Aus dem Säurechlorid durch Kochen mit Alkohol. Aus wenig Alkohol derbe Krystalle vom Schmelzp. 74°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

0,0887 g Subst.: 8,3 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,59 Gef. N 10,5.

Amid. Aus dem Säurechlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade. Aus Alkohol kleine farblose, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 195°.

0,1075 g Subst.: 16,4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{11}H_{10}ON_3Cl$ Ber. N 17,84 Gef. N 17,7.

Anilid. Eine ätherische Lösung von $^1/_{100}$ Mol Säurechlorid wurde mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von $^2/_{100}$ Mol Anilin versetzt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Anilid aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 156°.

0,1426 g Subst.: 16,7 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{17}H_{14}ON_3Cl$ Ber. N 13,48 Gef. N 13,4.

Dihydrazid. 5 g Säurechlorid, in 20 ccm Alkohol gelöst, werden nach Zusatz von 3 g Hydrazinhydrat 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 248°.

0,1092 g Subst.: 16,65 ccm N (16°, 750 mm). — 0,1583 g Subst.: 0,0988 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_2N_6Cl_2$ Ber. N 17,92 Cl 15,12 Gef. N 17,8 Cl 15,4.

1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure (II).

24 g des nach Michaelis[1]) dargestellten 1-Phenyl-3-chlor-4,5-dimethyl-pyrazols wurden, analog wie auf S. 256 beschrieben, mit CrO_3 oxydiert. Das braune Rohprodukt konnte durch die gleiche Reinigungsprozedur wie dort, auch unter Anwendung von Tierkohle, nicht farblos erhalten werden (etwa 8 g). Dies gelang erst durch Verseifen des Säurechlorids. Farblose, filzige Nädelchen vom Schmelzp. 216°. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Benzol, kaum in Wasser.

[1]) A. 350, 321 (1906).

Digitized by Google

0,1148 g Subst.: 11,8 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 11,84 Gef. N 11,85.

1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid.

5 g der obigen rohen Säure wurden in der üblichen Weise mittels 30 g Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt. Das Chlorid hat den $Kp._{20-25}$ 235—240°. Es stellt in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, farblose Krystalle vom Schmelzp. 67° dar. Ausbeute 5 g.

0,4333 g Subst. gaben nach Verseifung mit NaOH 0,2456 g AgCl.

$C_{11}H_8ON_2Cl_2$ Ber. labiles Cl 13,9 Gef. labiles Cl 14,0.

Äthylester. Aus dem Säurechlorid in der üblichen Weise erhalten. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 93—94°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Wasser.

0,1103 g Subst.: 10,1 ccm N (14°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,59 Gef. N 10,6.

1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol-4-aldehyd (II).

3,0 g des Chlorids wurden in der beschriebenen Weise unter Zugabe von 0,5 g Katalysator und 1 mg geschwefeltem Chinolin und 14 ccm Xylol bei 150—160° unter Vorschaltung einer glühenden Kupferspirale reduziert. Dauer 5 Stunden. Natriumbisulfitausscheidung 3,5 g, entsprechend 65 Proc. Aldehydausbeute. Aus der wäßrigen Lösung der Bisulfitverbindung ließ sich der Aldehyd nach Zugabe von Alkali mit Wasserdampf übertreiben. Er bildet feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 103—104°, die in Alkohol und Benzol leicht, in Äther schwer löslich sind und am besten aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther krystallisiert werden.

Die ätherische Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat- und Fehlingsche Lösung.

0,0962 g Subst.: 10,8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{11}H_9ON_2Cl$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,9.

Semicarbazon. In der üblichen Weise aus der konz. wäßrigen Lösung von 1 g Aldehyd-Bisulfitverbindung und der schwach alkalisierten Lösung von 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat in 5 ccm Wasser erhalten. Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 182°.

0,0768 g Subst.: 16,3 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}ON_5Cl$ Ber. N 25,23 Gef. N 25,16.

Digitized by Google

Nitrat des Aminoguanidinderivats. 0,3 g des obigen Aldehyds wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einer durch 3 Tropfen konz. Salpetersäure angesäuerten Lösung von 0,4 g salpetersaurem Aminoguanidin in 5 ccm Wasser versetzt. Die sofort ausgeschiedene Verbindung stellt, aus wenig Alkohol krystallisiert, farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 204—205° (u. Zers.) dar.

0,0644 g Subst.: 16,4 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_7Cl$ Ber. N 28,87 Gef. N 28,88.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid (V).

10 g der nach Knorr und Laubmann[1]) dargestellten 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure gaben mit der 6 fachen Menge Thionylchlorid das Säurechlorid, das unter 20 mm Druck zwischen 208 und 210° destilliert und zu farblosen Krystallen erstarrt. Aus Ligroin umkrystallisiert, hatten sie den Schmelzp. 64°. Ausbeute 10 g.

0,1517 g Subst.: 16,4 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{12}H_{11}ON_2Cl$ Ber. N 11,94 Gef. N 11,9.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-aldehyd. (V)

5 g obigen Chlorids, gelöst in 20 ccm Xylol unter Zugabe von 1,2 g Katalysator, aber ohne geschwefeltes Chinolin bei 150° mit scharf vorgereinigtem Wasserstoff hydriert, gaben beim Abkühlen der Xylollösung direkt den Aldehyd vom Schmelzp. 123—124°. Mit Bisulfit konnten noch weitere Mengen erhalten werden. Gesamtausbeute an Aldehyd 4,1 g. Der Aldehyd ist mit Wasserdampf flüchtig und bildet farblose Nadeln, die leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin löslich sind und am besten aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisiert werden.

0,1674 g Subst.: 19,8 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,02.

Phenylhydrazon. Aus der Bisulfitverbindung wie üblich erhalten. Aus Alkohol an der Luft sich braun färbende Krystalle vom Schmelzpunkt 140—141°.

0,0848 g Subst.: 14,05 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{18}H_{16}N_4$ Ber. N 19,31 Gef. N 19,36.

Semicarbazon. Aus verdünntem Alkohol Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 191—192°.

[1]) B. **20**, 1101 (1887).

Digitized by Google

0,1025 g Subst.: 23,0 ccm N (14°, 775 mm).

$C_{13}H_{15}ON_5$ Ber. N 27,23 Gef. N 27,2.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-anhydrid.

Durch Reduktion ohne Vorschaltung einer glühenden Kupferspirale. Auf 5 g Säurechlorid 1,0 g Katalysator. Temperatur 150—160°. Dauer 7 Stunden. Xylollösung schied 4,0 g farblose Krystalle aus, die, aus Xylol krystallisiert, den Schmelzp. 189,5° hatten. Aldehyd war nicht nachzuweisen. Eine Verseifung des Körpers 189,5° bewies das Vorliegen des Säureanhydrids.

0,1443 g Subst.: 17,6 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_4$ Ber. N 13,53 Gef. N 13,6.

1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid (IV).

20 g der nach Knorr und Blank[1]) dargestellten, zugehörigen Säure gaben mit 120 g Thionylchlorid etwa die gleiche Menge Säurechlorid vom $Kp._{17}$ 235—240°. Aus Petroläther krystallisiert, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 82°.

0,1460 g Subst.: 0,0708 g AgCl.

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$ Ber. Cl 11,95 Gef. Cl 11,9.

1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-aldehyd (IV).

6 g Säurechlorid in 25 ccm Xylol gelöst, bei Gegenwart von 1 g Katalysator bei 150—160° reduziert (Cu-Spirale). Der Aldehyd schied sich beim Einengen der Xylollösung in einer Menge von 3,0 g aus. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther krystallisiert er in Form farbloser Nadeln vom Schmelzp. 131—132°.

0,1117 g Subst.: 10,7 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,69 Gef. N 10,8.

Semicarbazon. Wie üblich dargestellt und aus Alkohol krystallisiert. Schmelzp. 207°.

0,0757 g Subst.: 14,1 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}ON_5$ Ber. N 21,94 Gef. N 22,0.

Nitrat des Aminoguanidinderivats. Darstellung wie schon beschrieben. Aus verdünntem Alkohol Krystallnadeln vom Schmelzp. 208° (unter Aufschäumen).

0,0768 g Subst.: 17,0 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N_7$ Ber. N 25,72 Gef. N 25,7.

[1]) B. 18, 312 (1885).

Digitized by Google

1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-anhydrid.

Bei der Reduktion von 5 g Säurechlorid mit elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff unter Fortlassung der Cu-Spirale wie schon beschrieben. Aus der Xylollösung nach dem Einengen 2,3 g farblose Krystalle vom Schmelzp. 205°, der zwar mit dem der 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure übereinstimmte, nach Vermischen mit dieser aber auf 175—190° herabsank. Auch ist der Körper nicht in Natriumcarbonat löslich. Beim Kochen mit Alkali tritt jedoch nach einiger Zeit Lösung ein. Durch Ansäuern fällt nunmehr die 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure mit allen ihren Eigenschaften in einer Menge, die dem Anhydrid entspricht, aus. Auch der Mischschmelzpunkt bleibt jetzt konstant.

0,1136 g Subst.: 10,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{34}H_{26}O_3N_4$ Ber. N 10,41 Gef. N 10,38.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid (III).

15 g der nach Claisen und Niggemann[1]) aus Äthoxymethylenacetessigester und Phenylhydrazin dargestellten Carbonsäure gaben mit 80 g Thionylchlorid das Säurechlorid, das unter 25 mm Druck bei 260—270° destillierte. Aus Ligroin krystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 147°. Ausbeute 14 g.

0,1366 g Subst.: 15,8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{11}H_9ON_2Cl$ Ber. N 12,70 Gef. N 13,0.

Säureanhydrid. 6,5 g des vorstehend beschriebenen Säurechlorids wurden bei Gegenwart von 1,5 g Katalysator und 5 mg geschwefeltem Chinolin ohne Cu-Spirale bei 150—160° reduziert. Dauer 6 Stunden. Durch Bisulfitlauge schied sich ein Krystallbrei aus, der nach dem Trocknen 4,5 g wog. Durch Schütteln mit warmem Wasser ging nur wenig in Lösung. Der Rest wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzp. 156°. Eine Verseifung bewies das Vorliegen des obigen Anhydrids.

0,1084 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N_4$ Ber. N 14,51 Gef. N 14,7.

Phenylhydrazon des 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-4-aldehyds.

Der vorstehend erwähnte wäßrige Auszug der Bisulfitabscheidung wurde mit einer Lösung von 1,5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Die flockige Ausscheidung wurde am nächsten Tage abgesaugt. Ausbeute 1,5 g. Aus Eisessig krystallisiert das Phenylhydrazon in leicht gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 145° (u. Zers.).

0,1014 g Subst.: 18,2 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}N_4$ Ber. N 20,21 Gef. N 20,25.

[1]) A. 295, 311 (1897); Beilst. IV, 878.

Digitized by Google

Hydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-aldehyds (?).

1,0 g des Aldehyds wurde mit 3 ccm 50-proc. Hydrazinhydrat im Rohre 14 Stunden auf 180° erhitzt, in der Erwartung, durch Ringschluß einen bicyclischen Körper zu erhalten. Der Rohrinhalt bestand aus einer stark ammoniakalisch riechenden wäßrigen Flüssigkeit und einem klebrigen Körper, aus dem durch verlustreiches Krystallisieren aus Benzol ein chlorhaltiger Körper vom Schmelzp. 189—190° isoliert werden konnte, dessen Analyse vielleicht auf obiges Hydrazon weist.

0,1039 g Subst.: 21,9 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{11}H_{11}N_4Cl$ Ber. N 23,88 Gef. N 23,8.

Hydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyds (VIII).

Als 2 g des 5-Chlorpyrazol-4-aldehyds mit 5 ccm 50-proc. frisch destilliertem Hydrazinhydrat 14 Stunden im Rohre auf 200—210° erhitzt wurden, erhielten wir neben der wäßrigen Flüssigkeit ein dickliches Öl, das beim Verreiben mit Eiswasser erstarrte und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzp. 201—202°, die chlorfrei waren, krystallisierte. Der Körper löst sich schwer in Wasser, beim gelinden Erwärmen in Natronlauge, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz aus.

0,0947 g Subst.: 21,3 ccm N (12°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}ON_4$ Ber. N 25,93 Gef. 26,2.

Benzoylierung. 0,3 g des obigen Hydrazons wurden in 25 ccm 15-proc. Natronlauge gelöst und mit 1 g Benzoylchlorid geschüttelt. Der abgeschiedene, in der Kälte erstarrende, schwach braun gefärbte Körper hatte, aus Essigester krystallisiert, den Schmelzp. 163°. Die Analyse stimmte nicht auf das Benzoat, sondern auf einen um 1 Mol. Wasser ärmeren Körper. Vgl. darüber im Theoret. Teil.

0,0864 g Subst.: 13,7 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{18}H_{14}N_4O$ Ber. N 18,54 Gef. 18,3.

Digitized by Google

Über die Bildung von 1,2-Ketonalkoholen (Acyloinen) und 1,2-Diketonen bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Fettsäureester;[1]

von *Helmuth Scheibler* und *Friedrich Emden.*

(Aus dem Organischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Charlottenburg.

[Eingelaufen am 21. September 1923.]

I. Der Reaktionsverlauf bei der Synthese der Acyloine.

Wie Bouveault und Locquin zuerst beobachtet haben, entstehen aus Fettsäureestern unter der Einwirkung von metallischem Natrium nicht nur *β-Ketonsäureester*, sondern es findet auch unter gewissen Reaktionsbedingungen die Bildung von *1,2-Ketonalkoholen*, den sog. *„Acyloinen"* statt. Nebenher entstehen oftmals auch noch die zugehörigen *1,2-Diketone.* Am meisten untersucht ist das Verhalten des *Essigsäure-äthylesters* gegenüber metallischem Natrium. Bekanntlich liefert er in unverdünntem Zustande und in großem Überschusse angewandt bei Behandlung mit Natrium in einer unter Selbsterwärmung erfolgenden Reaktion den *Acetessigester* (Geuther 1863).[2] Wird der Essigester dagegen mit Äther oder Benzol verdünnt, arbeitet man in der Kälte und wendet man einen Überschuß von Alkalimetall an, so entsteht als Hauptprodukt *Dimethylketol* (*Butan-ol(2)-on(3)*) $CH_3.CO.CH(OH).CH_3$[3], das einfachste Acyloin. Während aber in letzterem Falle nebenher auch noch Bildung von Acetessigester stattfindet[4], ist das Auftreten von

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der Hundertjahrfeier der Ges. Dtsch. Naturforscher und Ärzte in Leipzig am 22. Sept. 1922; Referat Z. Ang. **35**, 575 (1922).

[2] Vgl. über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters: H. Scheibler und Ziegner, B. **55**, 789 (1922); H. Scheibler, Z. Ang. **36**, 6 (1923).

[3] L. Bouveault und Locquin, Bl. [3] **35**, 633 (1906).

[4] B. Tingle und Gorsline, Am. Soc. **30**, 1874 (1908); vgl. auch L. A. Higley Am. **37**, 293 (1907); H. Scheibler und Ziegner, B. **55**, 790 (1922).

Digitized by Google

Dimethyl-ketol bei der Geutherschen Acetessigester-Synthese nie beobachtet worden.

Die von Bouveault und Locquin gegebene Erklärung der Acyloinbildung ist sehr gezwungen. Demnach sollen je zwei Estermoleküle sich unter Austritt von zwei Mol. Natriumäthylat zu der Di-natriumverbindung eines ungesättigten Glycols zusammenschließen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CHR_2{}^{1}).CO.OC_2H_5\\ CHR_2.CO.OC_2H_5\end{matrix} + 4Na = \begin{matrix}CHR_2.C{-}ONa\\ \|\\ CHR_2.C{-}ONa\end{matrix} + 2C_2H_5.ONa.$$

Bei der Zersetzung mit Wasser würde ein 1,2-Ketonalkohol (ein Acyloin) entstehen:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CHR_2.C{-}ONa\\ \|\\ CHR_2.C{-}ONa\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CHR_2.C{-}OH\\ \|\\ CHR_2.C{-}OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CHR_2.CO\\ |\\ CHR_2.CH(OH)\end{matrix}.$$

Der nach I. angenommene Kondensationsvorgang steht in unüberbrückbarem Widerspruch zu dem Reaktionsverlauf bei der Acetessigester-Bildung nach der Geutherschen Synthese. Als erstes Produkt der Einwirkung von Natrium auf Essigester ist hierbei *die sich von der Enolform des Esters ableitende Metallverbindung*, *der „Natrium-essigester"*, $CH_2:C(ONa)OC_2H_5$ erkannt worden.[2]) Es liegt nun nahe, auch für die Acyloinbildung das gleiche primäre Reaktionsprodukt anzunehmen, um so beide Kondensationsvorgänge von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erklären zu können.

Während sich die Acetessigester-Synthese in der Weise vollzieht, daß sich 1 Mol Essigester in nicht enolisiertem Zustande an 1 Mol Essigester-enolat anlagert, ist der wesentliche Vorgang bei der *Acyloinbildung* in einer *unter gleichzeitiger Hydrierung erfolgenden Kondensation* des Natriumessigesters, bzw. der entsprechenden Ester-enolate zu erblicken. Man kann annehmen, daß unter den bei der Geutherschen Acetessigester-Darstellung vorliegenden Reaktionsbedingungen jedes eben gebildete Essigester-enolat-molekül sofort mit einem nicht enolisierten Essigester-molekül in Reaktion tritt, da ja von letzteren ein großer Überschuß vorhanden ist. Dieser Additionsvorgang wird durch Erwärmung noch begünstigt. Im Gegensatze hierzu

[1]) Beim Essigester: R = H.

[2]) A. Michael, J. pr. (2) 68, 492 (1903); B. 38, 1933 (1905).

Digitized by Google

tritt in Anwesenheit eines indifferenten Verdünnungsmittels (Äther oder Benzol), beim Arbeiten in der Kälte und bei langsamer Zugabe der Esterlösung zu dem im Überschusse angewandten Alkalimetall der Additionsvorgang in den Hintergrund. Unter diesen Umständen sind dauernd die sehr reaktionsfähigen Ester-enolat-Moleküle in dem Reaktionsgemisch vorhanden. Bei der Bildung der Metallverbindung entsteht gleichzeitig Wasserstoff. Da dieser aber nur zu einem ganz geringen Teil gasförmig das Reaktionsgefäß verläßt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß er zur Hydrierung von Natriumessigestermolekülen verwandt wird.[1] Ähnlich wie sich die Reaktion ungesättigter Ketone mit Natrium- und Aluminiumamalgam unter Bildung von Glycolen vollzieht[2], kann man auch hier einen dimolekularen Reaktionsverlauf annehmen:

III. $$\begin{matrix} CR_2:C\langle^{OC_2H_5}_{ONa} \\ CR_2:C\langle^{ONa}_{OC_2H_5} \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CHR_2.C\langle^{OC_2H_5}_{ONa} \\ | \\ CHR_2.C\langle^{ONa}_{OC_2H_5} \end{matrix}.$$

Die Reaktion vollzieht sich dann weiter in folgender Weise: Unter der Einwirkung von überschüssigem Alkalimetall erfolgt Abspaltung von Alkohol als Alkaliäthylat. Dann lagert sich an die Verbindung mit zwei konjugierten Doppelbindungen 1 Mol Wasserstoff an:

IV. $$\begin{matrix} CHR_2.C\langle^{OC_2H_5}_{ONa} \\ | \\ CHR_2.C\langle^{ONa}_{OC_2H_5} \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CR_2:C-ONa \\ | \\ CR_2:C-ONa \end{matrix} + 2C_2H_5ONa + 2H$$

$$\begin{matrix} CR_2:C-ONa \\ | \\ CR_2:C-ONa \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CHR_2.C-ONa \\ \| \\ CHR_2.C-ONa \end{matrix}. \quad V.$$

Diese *Natriumverbindung des ungesättigten Glycols* liefert, wie bereits Bouveault und Locquin angegeben haben (vgl. II.), bei der Zersetzung mit Wasser das *Acyloin*.

[1] Auch die Reduktion von Carbonsäureestern zu den entsprechenden Carbinolen mit Natrium und Alkohol gelingt nur bei solchen Estern, die mindestens ein freies Wasserstoffatom an dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom gebunden enthalten, also befähigt sind, eine Metallverbindung zu liefern, die sich von der tautomeren Enolform des Esters ableitet. So läßt sich Benzoesäureester nicht nach dieser Methode reduzieren, wohl aber Hexahydro-benzoesäureester (L. Bouveault und Blanc, C. r. 137, 60 (1903); Bl. (3) 31, 750 (1904).

[2] C. Harries und G. Eschenbach, B. 29, 380 (1896).

Digitized by Google

Unter gewissen Bedingungen gehen die Hydrierungsprozesse über die Acyloinstufe hinaus und führen zur Bildung von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Ringsystemen. Dies ist z. B. der Fall bei der Einwirkung von Kaliumpulver auf eine ätherische Lösung von Essigster.[1])

Trimethylessigester[2]) und *Benzoesäurester*[3]), die kein bewegliches Wasserstoffatom an dem der Carbäthoxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom gebunden enthalten, also *nicht* befähigt sind, Metallverbindungen der Enolform zu bilden, sind auch in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt worden. Es findet auch in diesen beiden Fällen Bildung von 1,2-Ketonalkoholen statt, doch treten keine 1,2-Diketone als Nebenprodukte auf, wie bei den anderen Estern. Die Umsetzung vollzieht sich aber sehr langsam und unvollständig; so sind beim Benzoesäureester 3 Monate erforderlich, um Benzoin in 10%iger Ausbeute zu gewinnen. In diesen Fällen muß der Reaktionsverlauf ein wesentlich anderer sein. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein *Metallketyl*[4]), z. B. beim Benzoesäureester:

$$C_6H_5.CO.OC_2H_5 + Na = C_6H_5.C\begin{matrix}<^{OC_2H_5}\\ |\ \ O-Na\end{matrix}.$$

Hierfür spricht der Umstand, daß sich Alkalimetalle mit einem dunkelroten Überzuge bedecken, wenn man sie mit einer ätherischen Lösung von Benzoesäureester zusammenbringt. Das Metallketyl könnte dann noch ein zweites Natrium-atom addieren[5]), hierauf 1 Mol Natriumäthylat abspalten und dann könnten sich zwei Radikale aneinanderlagern:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}<^{OC_2H_5}\\ |\ \ O-Na\end{matrix} + Na = C_6H_5.C\begin{matrix}<^{OC_2H_5}\\ |\ \ ONa\\ Na\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}-O-Na\\ \|\end{matrix} + C_2H_5ONa;$$

$$2\,C_6H_5.C\begin{matrix}-O-Na\\ \|\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.C-ONa\\ \|\\ C_6H_5.C-ONa\end{matrix}.$$

Bei den *enolisierbaren Fettsäureestern* können dagegen *keine Metallketyle* entstehen; dieselben müßten vielmehr sofort bei ihrer Bildung unter Wasserstoffabspaltung in Ester-enolate übergehen:

$$R_2CH.C\begin{matrix}<^{OR}\\ |\ \ O-Me\end{matrix} = R_2C:C\begin{matrix}<^{OR}\\ OMe\end{matrix} + H.^6)$$

---

[1]) H. Scheibler, Ziegner und Peffer, B. **55**, 3921 (1922).

[2]) L. Bouveault und Locquin, Bl. (3) **35**, 642 (1906).

[3]) C. Wahl, C. r. **147**, 73 (1908).

[4]) Vgl. Schlenk und Thal, B. **46**, 2840 (1913).

[5]) Vgl. Schlenk, Appenroth, Michael und Thal, B. **47**, 486 (1914).

[6]) W. Schlenk und Thal, B. **46**, 2842 (1913).

Digitized by Google

II. Autoxydation der Endiolate.

Das bei der Einwirkung von Kalium auf die ätherische Lösung von Essigester entstehende Reaktionsgemisch färbt sich bei Luftzutritt braun. Hierbei findet in erheblicher Menge Aufnahme von Sauerstoff statt.[1]) Ebenso erleiden die Reaktionsprodukte von Alkalimetallen mit den anderen Fettsäureestern in Gegenwart von Sauerstoff meist starke Verfärbung. Es müssen also bei der Umsetzung von Alkalimetallen mit Fettsäureestern unter den innegehaltenen Reaktionsbedingungen *autoxydable* Körper entstehen. Am nächstliegendsten ist die Annahme, daß den Metallverbindungen der Ester, den *Esterenolaten*: $CR_2:C(OMe)OC_2H_5$ diese Eigenschaft zukommt. Man kann hier an die nahen Beziehungen dieser Verbindungsklasse zu den Ketenen denken, und zwar würde *Kalium-Essigester* und *Kalium-Buttersäureester* einem *Aldo-keten*, *Kalium-Isobuttersäureester* einem *Keto-keten* entsprechen:

$$\begin{matrix} H \\ (H)R \end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix} \text{ entspricht } \begin{matrix} H \\ (H)R \end{matrix}\!\!>\!C:CO \text{ (Aldo-keten)}$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix} \quad \text{„} \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:CO \text{ (Keto-keten).}$$

Während bei den Aldo-ketenen noch keine Autoxydationsprozesse beobachtet worden sind, gehören die Ketoketene zu den stark autoxydablen organischen Verbindungen.[2]) Hierbei entstehen entweder die unbeständigen „Peroxyde", die leicht unter Bildung von Keton und Kohlensäure gespalten werden:

$$R_2C:CO + O_2 = R_2.\underset{O-O}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{CO} = R_2CO + CO_2,$$

oder es bildet sich als primäres Reaktionsprodukt ein Keten-monoxyd, das sich wie ein α-Lakton verhält und beim Erhitzen mit Wasser eine α-Oxysäure und mit Methylalkohol eine α-Methoxysäure liefert:

$$R_2.C\!-\!-CO \;\xrightarrow{H_2O}\; R_2C(OH).COOH.$$

Würden diese Ester-enolate dem Autoxydationsprozeß verfallen, so wären auch hier Ketone und α-Oxysäuren oder deren Ester als sekundäre Reaktionsprodukte zu erwarten.

Bei den von uns untersuchten Estern haben wir derartige Reaktionsprodukte nicht aufgefunden. Sie wurden aber beim *Kalium-Diphenylessigester* von H. Staudinger und P. Meyer gewonnen, und zwar sowohl

[1]) H. Scheibler und Ziegner, B. **53**, 400 (1920).

[2]) H. Staudinger, Die Ketene (F. Enke, Stuttgart 1912) S. 49.

Digitized by Google

die Zerfallsprodukte des Peroxyds als auch die des Monoxyds, also *Benzophenon* und *Benzilsäure.*[1])

Wir erhielten dagegen *Oxydationsprodukte*, bei deren Bildung *zwei* Moleküle Ester beteiligt sind. Es handelt sich um *1,2-Diketone*, und zwar bilden sich diese dann, wenn man in das Reaktionsgemisch von Kalium mit dem in Äther gelösten Ester trocknen Sauerstoff oder Luft einleitet, und dann mit Wasser zersetzt. Für den Verlauf der Reaktion war es völlig gleichgültig, ob die Ester ein Enolat vom Typus der Aldoketene oder vom Typus der Ketoketene zu bilden befähigt waren. — Bei Behandlung der unter Luftabschluß hergestellten Umsetzungsprodukte ohne weiteres mit Wasser entstehen *1,2-Ketonalkohole*, die sog. *„Acyloine"* (vgl. oben). Hieraus kann man folgern, daß sowohl die Bildung der 1,2-Ketonalkohole, als auch die der 1,2-Diketone über *dasselbe Zwischenprodukt* führt, nämlich über die Metallverbindung des ungesättigten Glykols (vgl. V.).

Die *Autoxydation* dieser Metallverbindung kann in der Weise erfolgen, daß zunächst Anlagerung von einem Atom Sauerstoff an die ungesättigte Bindung stattfindet. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht dann unter Abspaltung von 2 Mol Kaliumhydroxyd das 1,2-Diketon:

VI.
$$\begin{matrix} R_2CH-C-OK \\ \| \\ R_2CH-C-OK \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} R_2CH-C-OK \\ |>O \\ R_2CH-C-OK \end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

VII.
$$\begin{matrix} R_2CH-C<^{OK}_{OH} \\ | \\ R_2CH-C<^{OH}_{OK} \end{matrix} \xrightarrow{-2KOH} \begin{matrix} R_2CH-CO \\ | \\ R_2CH-CO \end{matrix}.$$

Die Bildung von 1,2-Diketonen neben 1,2-Ketonalkoholen bei der Einwirkung von Natrium auf in Äther oder Benzol gelöste Fettsäureester ist bereits mehrfach von Bouveault und Locquin beschrieben worden.[2]) Auch D. Vorländer, Rack und Leister[3]) erhielten bei der Einwirkung von Natrium auf den Äthyl- oder Methylester der *ββ'-Diphenyl-propionsäure* als Hauptprodukt das Acyloin, das *1,1,6,6-Tetraphenyl-hexanol-on* (3,4) — Dies ist leicht verständlich, da der Luftsauerstoff bei ihren Versuchen nicht ausgeschlossen wurde. A. Wohl und Mylo[3]) gewannen sogar bei der Einwirkung von Kaliumpulver auf eine ätherische Lösung von *Diäthoxy-*

[1]) Helv. V, 664 und 676 (1922).
[2]) Bl. (3) 35, 638, 641, 642 (1906).
[3]) B. 56, 113 (1923).

Digitized by Google

essigester das entsprechende Diketon, das *Tetraäthoxy-diacetyl*, als Hauptprodukt der Reaktion. Auch letztere Beobachtung steht in gutem Einklang mit unseren Versuchen. Wir fanden nämlich, daß die *Kaliumverbindungen* durchgängig viel *stärker autoxydabel* sind *als die entsprechenden Natriumverbindungen*. Bouveault und Locquin haben nur mit Natrium gearbeitet, daher trat bei ihren Versuchen die Bildung der 1,2-Diketone gegenüber den 1,2-Ketonalkoholen in den Hintergrund.

In einigen Fällen wurden an Stelle der 1,2-Diketone deren Umwandlungsprodukte erhalten. Als ein solches kann die *Di-isopropyl-glycolsäure* $[(CH_3)_2CH]_2C(OH).COOH$ aufgefaßt werden, die bei der Autoxydation des Umsetzungsproduktes von Isobuttersäure-ester mit Kalium erhalten wurde. Man kann annehmen, daß hier das anfänglich entstandene 1,2-Diketon eine der Benzilsäurebildung aus Benzil entsprechende *Umlagerung* erlitten hat:

$$(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} [(CH_3)_2CH]_2C(OH).COOH.$$

Die Entstehung von Di-isopropyl-glycolsäure bei der Behandlung von Isobuttersäureester mit Natrium ist bereits mehrfach beobachtet und verschieden gedeutet worden.[1]) Daß hierbei auch ein *Autoxydationsvorgang* eine Rolle spielt, ist noch nicht erkannt worden. —

D. Vorländer und Rack beschrieben die Bildung von *Tetraphenyl-aceton* $(C_6H_5)_2CH.CO.CH(C_6H_5)_2$ bei der Einwirkung von Natrium auf *Diphenylessigsäureester*.[2]) Möglicherweise führt der unter Autoxydation erfolgende Reaktionsprozeß über Tetraphenylbutandion

$$(C_6H_5)_2CH.CO.CO.CH(C_6H_5)_2$$

und Bis-(diphenylmethyl-)glycolsäure $[(C_6H_5)_2CH]_2C(OH).COOH$ zu Tetraphenyl-aceton, ebenso wie Benzilsäure bei der Oxydation Benzophenon liefert.

Daß das Einwirkungsprodukt von Alkalimetall auf die ätherische Lösung eines Fettsäureesters tatsächlich die Metallverbindung des ungesättigten Glycols enthält, geht auch daraus hervor, daß bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Halogenacylen und Halogenalkylen die betreffenden Diacyl-

[1]) B. **45**, 324 (1912).

[2]) A. Barylowitsch, B. **28**, 2463 (1895); vgl. auch O. Wohlbrück, B. **20**, 2332 (1887); A. Hantzsch, A. **249**, 59 (1888); L. Claisen, A. **297**, 96 (1897).

[3]) B. **56**, 1125 (1923).

Digitized by Google

und Dialkylverbindungen der ungesättigten Glycole entstehen. So erhielten Bouveault und Locquin[1]) eine Diacetylverbindung des Di-buten-diols, als sie Acetylchlorid auf das Reaktionsprodukt von Natrium auf die ätherische Lösung von Essigester einwirken ließen. Wir gewannen den krystallisierten *Diäthyläther* des *Tetrabenzyl-buten-diols* durch Umsetzung von Äthylbromid mit dem Reaktionsprodukt von Kalium auf Dibenzyl-essigester:

VIII. $$\begin{matrix}(C_6H_5.CH_2)_2CH.C{-}OK \\ \| \\ (C_6H_5.CH_2)_2CH.C{-}OK\end{matrix} + 2\,C_2H_5Br = \begin{matrix}(C_6H_5.CH_2)_2CH.C.OC_2H_5 \\ \| \\ (C_6H_5.CH_2)_2CH.C.OC_2H_5\end{matrix}.$$

Dieser Äther ist ein gegenüber Sauerstoff durchaus beständiger Körper; das gleiche würde wohl auch für das freie Glycol gelten, aber dieses kann als solches nicht existieren, sondern lagert sich sofort in den 1,2-Ketonalkohol (das Acyloin) um. Autoxydabel sind also nur die Metallverbindungen dieser ungesättigten Glycole, für die also die Gruppierung:

$$-C(OMe):C(OMe)-$$

charakteristisch ist. Derartige Metallverbindungen sollen als „**Endiolate**" bezeichnet werden. Sie stellen einen *ganz besonders reaktionsfähigen Typus organischer Verbindungen* dar.

Bei den *Acylierungen* und *Alkylierungen* (vgl. oben) scheint ausschließlich Substitution unter Bildung von *O-Acyl-* und *O-Alkylderivaten* einzutreten und nicht Addition an die ungesättigte Bindung unter Bildung von *C-Substitutionsprodukten* wie bei den *Enolaten* in den meisten Fällen.[2])

Charakteristisch für viele Endiolate ist die intensive *Färbung*[3]), sowie der Farbenumschlag bei Behandlung mit Sauerstoff. Während das aus *Essigester* gebildete *Butendiolat*

$$CH_3.C(OK):C(OK).CH_3$$

nur schwache gelbgrüne Färbung zeigt, ist das *Tetramethylbutendiolat* (aus *Isobuttersäureester*) intensiv grün. Noch stärker gefärbt sind die Homologen, die aromatische Gruppen enthalten. So gibt eine ätherische Lösung von *Hydrozimtsäure-*

[1]) Bl. (3) **35**, 635 (1906).

[2]) Vgl. K. H. Meyer, A. **398**, 53 (1913); W. Wislicenus, Z. Ang. **34**, 257 (1921); H. Staudinger und P. Meyer, Helv. **V**, 665 (1922).

[3]) Vgl. die Angabe von H. Staudinger und P. Meyer, daß die Salze der Methylen-kohlensäure $R_2C:C(OMe)_2$ intensiv gelb gefärbt sind. Helv. **V**, 667 (1922).

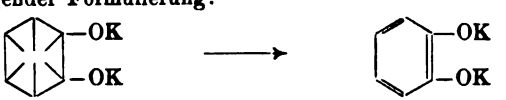
Digitized by Google

ester mit Natrium oder Kalium kirschrote Metallverbindungen. Die Färbungen teilen sich auch mehr oder weniger stark der ätherischen Lösung mit, so daß Bodensalz und überstehende Lösung bisweilen deutlich verschieden gefärbt sind.

Die *Autoxydationsfarben* sind nicht weniger charakteristisch. So gibt das in einer indifferenten Gasatmosphäre hergestellte, ganz schwach grün gefärbte Umsetzungsprodukt von Kalium mit einer ätherischen Lösung von *Essigester* bei Luftzutritt eine gelb gefärbte Lösung, während sich ein graugrüner Bodensatz abscheidet. Beim *Kalium-tetramethyl-butendiolat* aus *Isobuttersäureester* schlägt die Farbe der Lösung von grün nach orange um, während die des Niederschlages vorher hellgrün und nachher gelb ist. Bei *Dibenzyl-butendiolat* aus *Hydrozimtsäureester* und Kalium tritt starke Farbvertiefung von kirschrot nach tief purpurrot ein.

Die Isolierung der reinen *Endiolate* aus ihrer ätherischen Suspension bzw. Lösung dürfte auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen, nicht nur wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser, sondern auch deshalb, weil noch andere Metallverbindungen in dem Reaktionsgemisch vorhanden sind, nämlich *Ester-enolate* und vielleicht auch Zwischenprodukte bei der unter Hydrierung erfolgenden Kondensation derselben zu Endiolaten. Ferner enthält sowohl der Niederschlag als auch die Lösung *Alkalialkoholat*, das bei der Kondensation abgespalten wird.

Zu den Endiolaten könnte man auch die Dikaliumverbindung des *Brenzkatechins* rechnen, doch verhält sie sich insofern anders, als sie in wasserfreiem Zustande farblos und in Äther unlöslich ist. Bei Behandlung mit trockenem Sauerstoff tritt keine Verfärbung ein.[1]) In wäßriger Lösung ist die Kaliumverbindung bekanntlich stark autoxydabel. Daß hierbei aber nur Produkte einer weitgehenden Zersetzung und Umwandlung und kein O-Chinon entsteht, hat seinen Grund in der Unbeständigkeit dieses Körpers gegenüber Wasser.[2]) In der frisch hergestellten wäßrig-alkalischen Lösung von Brenzkatechin könnte sehr wohl das *Endiolat* vorhanden sein entsprechend folgender Formulierung:



nicht autoxydabel (in festem Zustande) — autoxydabel (in wäßriger Lösung).

Die große Reaktionsfähigkeit kommt wahrscheinlich dem *Endiolation* zu.[3])

[1]) Die Ausführung dieses Versuches verdanken wir Herrn Dipl. ing. O. Schmidt. [2]) R. Willstätter und Pfannstiel, B. 37, 4744 (1904).
[3]) Vgl. H. Staudinger und P. Meyer, Helv. V, 668 (1922).

Digitized by Google

Es wäre somit die Autoxydationsfähigkeit aromatischer o-Dioxyverbindungen (Brenzkatechin, Pyrogallol usw.) in wäßrig-alkalischer Lösung durch den in der Lösung erfolgenden Übergang der *benzoiden* Form (Centrische Formel) in die *Endiolat*-Form (Kekulésche Formel) zu erklären.

III. Tetrabenzyl-acetoin und Tetrabenzyl-diacetyl.

Um zu krystallisierten, leicht identifizierbaren Reaktionsprodukten zu gelangen, wurde als erstes Beispiel nicht Essigester gewählt, da bei der Isolierung der Reaktionsprodukte mit Schwierigkeiten zu rechnen war, sondern es wurde zunächst mit der Untersuchung eines Esters von höherem Molekulargewicht begonnen. Die Wahl fiel auf den Äthylester der *Dibenzyl-essigsäure* $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.OC_2H_5$, der mit Hilfe der Malonester-synthese in guter Ausbeute gewonnen wurde.[1]) Die Alkalimetalle gelangten in Pulverform zur Anwendung, und zwar wurde eine größere als die erforderliche Menge mit der ätherischen Lösung der Ester in Reaktion gebracht. Die Umsetzung verlief in diesem Falle ziemlich langsam und erforderte auch bei Verwendung von Kalium mehrere Tage, während die niedrigen Fettsäureester sehr schnell mit Kalium und weniger schnell mit Natrium reagieren.[2]) Die Versuche mit beiden Alkalimetallen gaben das gleiche Resultat. Nach Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde aus der ätherischen Lösung ein farbloser krystallisierter Körper vom Schmelzp. 149°, dem Spuren gelber Krystalle vom Schmelzp. 122° beigemischt waren, isoliert, während sich aus der wäßrigen Lösung beim Ansäuern geringe Mengen von Dibenzylessigsäure abschieden. Daß es sich bei dem farblosen Körper vom Schmelzp. 149° um das Acyloin handelt, also um *Tetrabenzyl-acetoin* (*1,1,4,4-Tetrabenzyl-butanol(2)-on(3)*)

$$(C_6H_5.CH_2)_2CH.CH(OH).CO.CH(CH_2.C_6H_5)_2$$

und daß der gelbe Körper vom Schmelzp. 122° das ent-

[1]) F. Fichter und H. Schieß, B. 34, 1998 (1901) beschreiben den Dibenzylessigsäure-äthylester als einen krystallisierten Körper vom Schmelzp. 88—89°. Wir erhielten ihn nach der Destillation unter 25 mm Druck als ein dickflüssiges, farbloses Öl vom Siedep. 211°. — Die Angabe von Fichter und Schieß beruht wahrscheinlich auf einer Verwechslung mit Dibenzylessigsäure, die bei 87° schmilzt.

[2]) H. Scheibler und Voss, B. 53, 393 (1920).

Digitized by Google

sprechende Diketon ist[1]), wurde außer durch die analytische Zusammensetzung durch folgende Reaktionen bewiesen:

1. Der farblose Körper reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Dies spricht für die Anwesenheit der $-CO.CH(OH)$-Gruppe.

2. Der farblose Körper läßt sich durch *Oxydations*mittel in den gelben Körper überführen und umgekehrt kann dieser zum weißen Körper *reduziert* werden.

3. Der gelbe Körper wird durch *Wasserstoff-superoxyd* quantitativ zu *Dibenzyl-essigsäure* aufgespalten:

$$\begin{matrix}(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO-\!-CO.CH(CH_2.C_6H_5)_2\\ \qquad\qquad\quad |\quad\ |\\ \qquad\quad + HO-\!-OH\end{matrix} = 2(C_6H_5.CH_2)_2CH.COOH.$$

Im übrigen zeigt sowohl das Tetrabenzyl-acetoin als auch das Tetrabenzyl-diacetyl eine große Indifferenz gegenüber den gebräuchlichen Ketonreagenzien.

Daß das Reaktionsprodukt von Kalium auf die ätherische Lösung von Dibenzylessigester vor der Zersetzung mit Wasser aus *1,1,4,4-Tetrabenzyl-buten (2)-diolat(2,3)*

$$(C_6H_5.CH_2)_2CH.C(OK):C(OK).CH(CH_2.C_6H_5)_2$$

besteht, wurde bewiesen durch Überführung in den oben erwähnten Diäthyläther (VIII).

Die Untersuchung des *Autoxydationsvorganges* wurde sowohl mit den Reaktionsprodukten von Kalium, als auch von Natrium auf die ätherische Lösung von Dibenzyl-essigester vorgenommen, die also *Kalium-* bzw. *Natrium-tetrabenzyl-butendiolat* enthalten. Beim Einleiten von trockner Luft oder Sauerstoff in die tiefbraunrote Lösung bzw. Suspension der Kaliumverbindung trat eine schwache Aufhellung sowohl der ätherischen Lösung, als auch des Niederschlages ein. Letzterer färbte sich hierbei ziegelrot. Zersetzte man nun die Reaktionsmasse mit Wasser, so wurde ausschließlich *Tetrabenzyl-diacetyl* erhalten.

Daß dieses Diketon aus dem ziegelroten Niederschlag hervorgeht, war deutlich zu erkennen, als eine Probe desselben auf dem Uhrglas mit einigen

---

[1]) Die Bildung dieser beiden Körper vollzieht sich nach den oben angegebenen Reaktionsgleichungen (III—V, II, VI u. VII). In diesen ist R durch $C_6H_5.CH_2$— zu ersetzen.

Digitized by Google

Tropfen Wasser zersetzt wurde. Es entstand hierbei zunächst ein gelbes Öl, das innerhalb weniger Sekunden zu gelben Krystallen erstarrte.

Beim *Tetrabenzyl-diacetyl* ist besonders bemerkenswert die ungemein große *Lichtempfindlichkeit*, die es in gelöstem Zustande, besonders in ätherischer Lösung zeigt. Die tief grünlich gelb gefärbte Lösung des Diketons in feuchtem Äther wird nach 15 Minuten langer Sonnenbestrahlung vollständig entfärbt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt durch „Photoreduktion" *Tetrabenzyl-acetoin*, ferner konnte noch *Dibenzyl-essigsäure* und *Dibenzyl-acetaldehyd* nachgewiesen werden.

Da die im Licht entfärbte Lösung beim längeren Aufbewahren wieder gelb wird und dann nach dem Verdunsten des Äthers sich wieder eine geringe Menge von Tetrabenzyldiacetyl abscheidet, so haben wir es hier, wenigstens in der ersten Reaktionsphase, mit einer umkehrbaren Lichtreaktion zu tun.[1])

Die Beobachtung, daß sich Lösungen von 1,2-Diketonen unter der Wirkung der Lichtstrahlen verändern, ist nicht neu. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Entfärbung einer ätherischen Lösung von Benzil durch das Sonnenlicht. Hierbei scheidet sich nach mehreren Stunden farbloses „Benzil-benzoin" ab. Dieses stellt einen unbeständigen Körper dar, der sich beim Erwärmen in Benzil und Benzoin spaltet. Auch hier konnte als Spaltprodukt der betreffende Aldehyd, nämlich Benzaldehyd nachgewiesen werden. — Nach 3—4tägiger Bestrahlung war etwa die Hälfte des Benzils umgewandelt.[2])[3])

Tetrabenzyl-diacetyl unterscheidet sich von Benzil durch seine bedeutend größere Empfindlichkeit gegenüber dem Sonnenlicht. Ob hier auch ein dem Benzil-benzoin analoger Körper zunächst entsteht, konnte nicht entschieden werden, jedenfalls müßte dieser sehr unbeständig sein und bei Zimmertemperatur bereits wieder in Diketon und Ketonalkohol gespalten werden.

---

[1]) Vgl. Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chemie, Bd. II, S. 618 (G. Thieme, Leipzig 1922).

[2]) H. Klinger, B. **19**, 1864 (1886); vgl. auch H. Klinger und Standke, B. **24**, 1340 (1891); Ciamician und Silber, B. **36**, 1579 (1903); A. Benrath, J. pr. (2) **73**, 383 (1906); **87**, 416 (1913).

[3]) Über die Konstitution des Benzil-benzoins vgl. W. D. Cohen, Chem. Weekbl. **13**, 590 (1916).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Tetrabenzyl-acetoin [1,1,4,4-Tetrabenzyl-butan-ol(2)-on(3)].

1. *Durch Einwirkung von Natrium auf Dibenzyl-essigester.*

Zu 4,6 g Natriumpulver (2 At.), die sich in einem Rundkolben unter 250 ccm trocknem Äther befanden, wurden nach und nach in kleinen Anteilen 26,8 g Dibenzyl-essigester (1 Mol) gegeben. Die Reaktion setzte nach mehreren Sekunden ein, beginnend an einem Punkte der Natriumschicht und breitete sich von hier aus rasch über das ganze Metallpulver aus. Durch die Reaktionswärme kam der Äther zum Sieden und nach 1—2 Stunden war die Hauptmenge umgesetzt. Dann wurde der Kolben luftdicht verschlossen 3 Tage aufbewahrt. Es hatte sich ein gelber Bodensatz gebildet, der noch Reste von Natrium enthielt; die überstehende Lösung war bräunlichgelb gefärbt. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde die wäßrige und ätherische Schicht voneinander getrennt. Aus der wäßrigen Schicht schied sich beim Ansäuern etwas Dibenzylessigsäure ab. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte beim Abdampfen Tetrabenzyl-acetoin aus; die Ausbeute betrug 18,7 g oder 83 Proz. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde von geringen Mengen Tetrabenzyl-diacetyl befreit und so völlig farblose blättrige Krystalle vom Schmelzp. 148 bis 149° erhalten. Diese lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme leichter; in Wasser sind sie unlöslich.

0,1505 g Subst.: 0,4705 g CO_2, 0,0963 g H_2O.

$C_{32}H_{32}O_2$ (448,3)	Ber. C 85,66	H 7,20
	Gef. „ 85,26	„ 7,16

2. *Durch Einwirkung von Kalium auf Dibenzyl-essigester.*

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise unter Verwendung von 7,8 g Kalium (2 At.) und 26,8 g Dibenzyl-essigester (1 Mol) in 250 ccm Äther in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühlrohr ausgeführt. Das obere Ende des Kühlers war mit einem Gasentbindungsrohr luftdicht verbunden, das in einer mit Wasser gefüllten Vorlage unter einem zum Auffangen des entwickelten Gases bestimmten Reagenzrohr

Digitized by Google

endigte. Nach 2 Stunden war die Hauptreaktion vorüber; es entwickelte sich während dieser Zeit keine Spur eines Gases. Der Kolben wurde luftdicht verschlossen 3 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Es hatte sich ein roter Niederschlag gebildet, während die ätherische Lösung tief braunrot gefärbt war. Nach Zersetzen mit Wasser und Trennen der Schichten krystallisierten beim Abdampfen des Äthers 17,5 g Tetrabenzylacetoin oder 78 Proz. der Theorie aus, dem Spuren von gelbem Diketon (Schmelzp. 120—122°) beigemischt waren.

Nach mehrstündigem Kochen mit *Hydroxylamin* in alkoholisch-alkalischer Lösung und selbst auch beim Erhitzen im Rohr auf 150° in saurer Lösung[1]) trat keine Reaktion ein. Ebenfalls wurde nach Behandlung mit *Phenylhydrazin* und Eisessig in der Wärme das unveränderte Ketol beim Verdünnen mit Wasser wiedergewonnen.

1,1,4,4-Tetrabenzyl-2,3-diäthoxy-Buten(2) (Formel VIII).

Zu der im Laufe von 2 Stunden aus 3,9 g Kaliumpulver (1 At.) und 26,8 g Dibenzyl-essigester (1 Mol) in 250 ccm Äther bereiteten Lösung bzw. Suspension des 1,1,4,4-Tetrabenzyl-buten-(2)-diolats(2,3), die noch erhebliche Mengen von unverbrauchtem Ester, aber kein Kalium mehr enthielt, wurde nach dem Abkühlen Äthylbromid in geringem Überschuß zugegeben. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Wasser zersetzt und die ätherische und wäßrige Schicht voneinander getrennt. Die Ausbeute betrug 3,6 g. Einmal auskrystallisiert ist der Körper in der Kälte in Äther schwer löslich. Auch in kaltem Alkohol löst er sich nur in geringer Menge, in der Wärme dagegen leichter, so daß er aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt beträgt 158°.

0,1513 g Subst.: 0,4751 g CO_2; 0,1010 g H_2O. — 0,1062 g Subst.: 0,3330 g CO_2; 0,0735 g H_2O. — 0,1830 g Subst.: 0,0170 g AgJ.

$C_{36}H_{40}O_2$ (504,3)	Ber. C 85,66	H 7,99	OC_2H_5 17,85
	Gef. „ 85,64, 85,52	„ 7,47, 7,44	„ 17,82.

Molekulargewichtsbestimmung (Lösungsmittel Naphthalin):

---

[1]) Nach der Vorschrift von E. Beckmann, Liesche und Correns, B. 56, 353 (1923).

Digitized by Google

0,0461 g Subst. 19,66 g Naphthalin: Δ 0,033°
0,1936 g „ 19,66 g „ Δ 0,134°.
Mol.-Gew. Ber. 504,3 Gef. 490, 507.

Beim 5stündigen Kochen mit alkoholischer Kalilauge und beim 4stündigen Erhitzen mit einer konzentrierten wäßrigen Bromwasserstoffsäure auf 130° im Rohr wird der Körper nicht angegriffen, dagegen werden die Äthoxylgruppen durch starke Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phenol (als Lösungsmittel) abgespalten. Für die quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppen nach Zeisel (vgl. oben) wurde 8 Stunden lang mit der 25fachen Menge Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}96$) und der halben Gewichtsmenge Phenol erhitzt. — Es ist bemerkenswert, daß sich die ungesättigte Bindung in keiner Weise zu erkennen gibt; der Körper addiert weder Brom, noch entfärbt er sodaalkalische Permanganatlösung.

Tetrabenzyl-diacetyl (1,1,4,4-Tetrabenzyl-butandion [2,3]).

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf die Tetrabenzyl-butendiolate.

Läßt man Dibenzyl-essigester (1 Mol) und *Natriumpulver* (2 At.) bei Gegenwart von Äther aufeinander einwirken (in gleicher Weise wie oben bei der Darstellung von Tetrabenzyl-acetoin beschrieben) und leitet man vor der Zersetzung mit Wasser einige Zeit trockne Luft durch die Reaktionsmasse, so verringert sich die Ausbeute an farblosem Ketol zu Gunsten von gelbem Diketon. Aber auch nach stundenlanger Behandlung der Metallverbindung mit Luft wird nach der Zersetzung mit Wasser immer noch Tetrabenzyl-acetoin in beträchtlicher Menge neben Tetrabenzyl-diacetyl erhalten.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die *Kalium*verbindung und darauffolgende Zersetzung mit Wasser findet dagegen eine vollständige Umwandlung in das Diketon statt.

Die Kaliumverbindung wurde (wie bei der Darstellung des Tetrabenzyl-acetoins beschrieben) aus 26,8 g Dibenzyl-essigester gelöst in 250 ccm Äther und 7,8 g Kaliumpulver dargestellt. Dann wurde unter beständigem Umschütteln etwa 20 Minuten lang ein trockner Luftstrom durch die Reaktionsmasse geleitet. Hierbei trat unter schwacher Erwärmung ein deutlicher Farbenumschlag ein. Die vorher tiefbraunrote Lösung hellet

Digitized by Google

sich auf und allmählich setzte sich ein ziegelroter Niederschlag ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Trennen der wäßrigen von der ätherischen Schicht erhielt man aus letzterer nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ausschließlich das safrangelb gefärbte Diketon. Die Ausbeute betrug 17,4 g oder 78 Proz. der Theorie, berechnet auf den angewandten Ester. Bei diesem Versuch muß direktes Sonnenlicht vermieden werden, da die ätherische Lösung des Diketons sehr lichtempfindlich ist (vgl. unten).

0,0955 g Subst.: 0,3006 g CO_2, 0,0605 g H_2O. — 0,1541 g Subst.: 0,4847 g CO_2, 0,0985 g H_2O.

$C_{32}H_{30}O_2$ (446,2) Ber. C 86,00 H 6,78
Gef. „ 85,85, 85,78 „ 7,09, 7,15.

Molekulargewichtsbestimmung (Lösungsmittel Naphthalin):

0,4002 g Subst.: 25,19 g Naphthalin: Δ 0,208°
0,1474 g „ 25,19 g „ Δ 0,087°.

Mol.-Gew. Ber. 446,2 Gef. 527, 464.

Das Diketon bildet safrangelbe, nadelförmige Krystalle, die bei 121—122° schmelzen. Es ist in der Kälte schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in der Siedehitze löst es sich in Alkohol, Eisessig, Ligroin und Benzol.

2. *Durch Oxydation des Tetrabenzyl-acetoins mit Salpetersäure.*

2 g Tetrabenzyl-acetoin wurden mit 5 ccm konz. Salpetersäure (d = 1,4) 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der farblose Körper löste sich bald und dann erstarrte die Lösung zu einem Brei gelber Krystalle. Diese wurden mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute an Tetrabenzyl-diacetyl (Schmelzp. 122°) betrug 1,8°.

Chemisches Verhalten.

Gegen Ketonreagenzien ist das Diketon, wie erwähnt, vollkommen passiv. Weder mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin noch mit m-Toluylendiamin gelang es, selbst unter den schärfsten Bedingungen im Einschlußrohr eine Umsetzung zu erzielen.

0,5 g Diketon wurden in absolutem Alkohol gelöst, etwas Kalilauge zugefügt und bei Siedehitze zu der klaren, gelben Lösung tropfenweise 30-proc. *Wasserstoffperoxyd* gegeben, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Dann wurde mit Wasser

Digitized by Google

versetzt, der Alkohol abgedampft, filtriert und angesäuert. Es fiel 0,45 g reine Dibenzyl-essigsäure vom Schmelzp. 86—87° aus.

1,0 g Diketon wurde bei 150° unter Umrühren in 8 g *geschmolzenes Kaliumhydroxyd* eingetragen. Nach halbstündiger Einwirkung bei 180—200° hatte sich eine zähe, braune Masse gebildet, die sich mit dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd nicht mischte. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser behandelt. Aus der alkalischen Lösung fielen beim Ansäuern nur Spuren einer krystallisierten Säure aus, während aus der in der Kalilauge unlöslichen, braunen Masse 0,7 g einer krystallisierten Substanz gewonnen wurde, die anscheinend aus einem Gemisch von Tetrabenzyl-diacetyl und Tetrabenzyl-acetoin bestand.

10 g Diketon wurden in 1200 ccm feuchtem Äther gelöst und in einer verschlossenen Flasche dem direkten *Sonnenlicht* ausgesetzt. Nach 15 Minuten war die gelbe Lösung vollständig entfärbt. Als der Äther abgedampft worden war, blieb ein mit einem Öl vermischter Krystallbrei zurück. Nach mehrstündigem Stehen wurden die Krystalle (3,8 g) mit Äther ausgewaschen. Sie waren völlig farblos und hatten den Schmelzp. 149°, bestanden also aus *Tetrabenzyl-acetoin*. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Abkühlen zu einem zähen Harz erstarrte.

10 g Diketon wurden mit 150 ccm feuchtem Äther überschichtet und dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Das in Äther schwer lösliche Diketon ging nur zum geringen Teil in Lösung. Während sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes die ätherische Lösung entfärbte, löste sich gleichzeitig der Bodensatz allmählich auf und nach $1^1/_2$—2 Stdn. wurde eine völlig farblose ätherische Lösung erhalten. Sie wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt; beim Ansäuern schied sich aus dieser Lösung 0,8 g *Dibenzylessigsäure* krystallinisch ab. Als die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung 2 Tage im Dunkeln aufbewahrt worden war, hatte sie wieder eine gelbe Farbe angenommen. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein gelbes dickflüssiges Öl zurück, das einen angenehmen, aldehydartigen Geruch besaß. In geringer Menge krystallisierte hieraus *Tetrabenzyl-acetoin* aus. Um den Aldehyd zu isolieren wurde wieder in wenig Äther gelöst und 12 Stdn. mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt. Es schied sich hierbei nur eine weitere Menge von Tetrabenzyl-acetoin ab, im ganzen 1,5 g. Der Aldehydgeruch war dagegen nach dieser Behandlung noch in gleicher Stärke vorhanden. Es wurde nun eine Trennung der einzelnen Bestandteile durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck versucht. So wurden erhalten: 1,5 g eines schwach gelb gefärbten dickflüssigen Öles von angenehmem Blütengeruch und dem Siedep.$_{15}$ 160—170°, 2,2 g eines gelben dickflüssigen Öles von etwas

Digitized by Google

strengerem Geruch und dem Siedep.$_{15}$170—200°. Der größte Teil blieb im Kolben als zähes Harz zurück. Aus der ersten Fraktion ließ sich durch Wasserdampf ein geringer Anteil abdestillieren. Das Öl hatte einen angenehmen und starken Blütengeruch und reduzierte ammoniakalische Silberlösung. — Aus der Fraktion vom Siedep.$_{15}$170—200° schieden sich nach einigen Tagen gelbe Nadeln von Tetrabenzyl-diacetyl ab.

Einwirkung von Natriumamid auf Dibenzyl-essigester.

27 g Dibenzyl-essigester wurden bei Zimmertemperatur mit 2 g fein gepulvertem Natriumamid vermischt. Die Entwicklung von Ammoniak begann erst beim Erwärmen auf etwa 85°. Nach 2stündiger Behandlung im siedenden Wasserbad wurde mit kaltem Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein Brei von Krystallen ab (5,0 g), die abfiltriert und durch fraktionierte Krystallisation in zwei Anteile zerlegt wurden. Die Hauptmenge bestand aus dem bereits bekannten primären Dibenzyl-essigsäure-amid $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.NH_2$ vom Schmelzp. 128°; außerdem war noch das schwerer lösliche sekundäre Amid $[(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO]_2NH$ entstanden. Bis-dibenzyl-essigsäure-amid schmilzt bei 172—173°.

0,1509 g Subst.: 0,4590 g CO_2; 0,0832 g H_2O
0,1525 g „ 4,8 ccm N (19°, 767 mm)
$C_{32}H_{31}O_2N$ (461,3) Ber. C 83,24; H 6,77; N 3,04
Gef. „ 82,96; „ 6,17; „ 3,28

Dibenzyl-ketenacetal $(C_6H_5.CH_2)_2C:C(OC_2H_5)_2$, dessen Entstehung man in Analogie mit dem Verhalten des Essigesters gegenüber Natriumamid[1]) hätte erwarten können, wurde nicht aufgefunden.

Einwirkung von Alkalimetallen auf die ätherischen Lösungen verschiedener Fettsäureester bei Ausschluß und bei Gegenwart von Sauerstoff.

Im Anschluß an die Versuche mit Dibenzyl-essigester wurde noch eine Reihe anderer Fettsäureester in gleicher Weise mit Alkalimetallen umgesetzt und die Reaktionsprodukte der Behandlung mit Sauerstoff unterworfen. Vor allem bei den aromatische Gruppen enthaltenden Estern wurden intensive Färbungen der Metallverbindungen festgestellt (s. Seite 272). Diese erwiesen sich als stark autoxydabel, was schon daran zu erkennen war, daß beim Einleiten von Sauerstoff oder Luft in die ätherische Lösung oder Suspension ein mehr oder weniger deutlich ausgeprägter Farbenumschlag eintrat. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das eine Mal vor der Behandlung mit Sauerstoff und das andere Mal nach derselben mit

[1]) H. Scheibler u. Ziegner, B. 55, 801 (1922).

Digitized by Google

Wasser zersetzt wurde. Im ersteren Falle wurden die Acyloine erhalten. Da diese aber nicht krystallisierten und bei der fraktionierten Destillation keine scharfen Siedepunkte ergaben, so war keine Gewähr für ihre Reinheit vorhanden.

Es wurde beobachtet als Siedepunkt des *1,4-Dimethyl-1,4-dibenzyl-butan-ol(2)-ons(3)* $C_6H_5.CH_2(CH_3)CH.CO.CH(OH).CH(CH_3)CH_2.C_6H_5$ (aus *Methyl-hydrozimtsäureester*) 225—235° unter 25 mm Druck, als Siedepunkt des *1,4-Dibenzyl-butan-ol-(2)-ons(3)* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$ (aus *Hydrozimtsäureester*) 240—265° unter 38 mm Druck. Die beiden aromatische Gruppen enthaltenden Acyloine sind dicke, fast farblose Öle, von denen das letztere in der Kälte gallertartig erstarrte ohne zu krystallisieren. Erhalten wurde 8,5 g Acyloin bei Verwendung von 4 g Natrium und 15 g Methyl-hydrozimtsäurester gelöst in 150 ccm Äther. — Für die rein aliphatischen Acyloine aus Buttersäure- und Isobuttersäureester wurden die Siedepunkte in Übereinstimmung mit den Angaben von Bouveault u. Locquin gefunden.

Bei den *Autoxydationsversuchen* wurde aus Methyl-hydrozimtsäureester *1,4-Dimethyl-1,4-dibenzyl-butandion(2,3)* $C_6H_5.CH_2(CH_3)CH.CO.CO.CH(CH_3)CH_2.C_6H_5$ erhalten vom Siedepunkt 225—230° unter 27 mm Druck; aus Hydrozimtsäureester 1,4-Dibenzyl-butandion (2,3) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ vom Siedepunkt 230—240° unter 32 mm Druck. Die 1,2-Diketone sind intensiv gelb gefärbte, dickflüssige Öle; das letztere erstarrt ebenso wie das zugehörige Acyloin in der Kälte gallerartig. Bei Verwendung von 8 g Methyl-hydrozimtsäureester und 3 g Kalium wurden 2,6 g Diketon und ferner noch 4,5 g einer sauren Substanz erhalten. — Es ist notwendig bei den Versuchen mit Hydrozimtsäureester unmittelbar nach dem Einleiten von Sauerstoff mit Wasser zu zersetzen, da die Metallverbindung sehr unbeständig ist. Die anfänglich tief purpurrote Farbe geht nach einigen Stunden in ein tiefes Braun über, und bei der Zersetzung mit Wasser erhält man nun nicht mehr das Diketon sondern nur noch saure und verharzte Produkte. — Die aliphatischen Ester (Buttersäure- und Isobuttersäureester) lieferten ebenfalls Diketone, die den Destillaten gelbe Färbung und chinonartigen Geruch erteilten. Aus 24 g *Buttersäureester* wurden nach mehrfacher Destillation 4,6 g einer unter Atmosphärendruck von 150—175° siedenden Fraktion erhalten, die wohl in der Hauptsache aus *Dibutyryl* $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2CH_3$ bestand. Es ist ein gelbgrünes, chinonartig riechendes Öl und lieferte ein Dioxim vom Schmelzp. 182°, nach Bouveault u. Locquin[1]) 182—183°). Außerdem war noch eine von 270—290° siedende Fraktion vorhanden (2,2 g), die gelb gefärbt und dickflüssig war. Vielleicht war in dieser Fraktion ein Kondensationsprodukt des Diketons enthalten.[2])

50 g *Isobuttersäureester*, gelöst in 300 ccm Äther, wurden mit 25 g Kaliumpulver umgesetzt. Nach 2 Tagen war das Kalium verbraucht. Es

[1]) Bl. (3) **35**, 652 (1906).

[2]) Über ein dimeres Diacetyl vgl. O. Diels, W. M. Blanchard u. H. v. d. Heyden, B. **47**, 2355 (1914).

Digitized by Google

hatte sich ein hellgrüner Niederschlag gebildet, der von einer grün gefärbten ätherischen Lösung bedeckt war. Bei dem nun folgenden Einleiten von Sauerstoff ($^1/_2$ Stde.) unter dauerndem Schütteln wurde schwache Erwärmung festgestellt. Der Niederschlag hatte gelbe, die Lösung orangerote Färbung angenommen. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser wurden die Schichten getrennt, die braune wäßrige Lösung im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft und das zurückbleibende gelb gefärbte Öl destilliert. Von 35—100° siedeten 13,7 g einer grünlich gefärbten Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Alkohol bestand, von 100—185° gingen 18,5 g einer gelben chinonartig riechenden Flüssigkeit über und von 185—225° siedeten 4,8 g eines gelben, etwas dickflüssigen Öles. Dann blieb im Kolben noch 8,5 g Harz zurück.

Das *Di-isobutyryl* $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(OH_3)_2$[1]) war in der Hauptfraktion enthalten, während die höher siedenden Anteile wahrscheinlich aus einem Kondensationsprodukt desselben bestanden. — Aus der wäßrig-alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther 12,6 g Säuren gewonnen. Diese wurden der fraktionierten Destillation unterworfen. Von 145—165° gingen 3,0 g, hauptsächlich aus *Isobuttersäure* bestehend über. Im Kolben blieb ein braunes Öl zurück, das beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden 7,0 g *Di-isopropyl-glycolsäure* $[(CH_3)_2CH]_2C(OH).COOH$ vom Schmelzp. 111—112° gewonnen.

Die Versuche mit *Essigester* haben noch kein greifbares Resultat ergeben. *Diacetyl* wurde in den neutral reagierenden Anteilen *nicht* aufgefunden, dagegen war eine erhebliche Menge saurer Substanzen entstanden.

Für Überlassung von Ausgangsmaterialien sprechen wir den Höchster Farbwerken unseren Dank aus.

[1]) Vgl. L. Bouveault u. Locquin, Bl. (3) 35, 653 (1906).

Digitized by Google

Die Einwirkung von Säurechloriden auf Semicarbazide;

von *E. Fromm*, *M. Soffner* und *M. Frey*.

(II. Mitteilung.)[1])

[Aus dem med.-chem. Institut der Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. September 1923.)

Die Einwirkung von Säurechloriden auf Semicarbazide ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, so haben unter anderen Freund und Wischewiansky[2]) Phosgen auf Hydrazodithiodicarbonamid, Rupe[3]) Chlorkohlensäureester auf Phenylsemicarbazid und Acree[4]) Chlorthiokohlensäureester auf Semicarbazid einwirken lassen. Natürlich hat man auch mehrfach Benzoylchlorid auf Semicarbazide einwirken lassen, schon um die letzteren in Gestalt von Benzoaten zu charakterisieren. Dabei ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, welche insbesondere aus einer Arbeit von Pulvermacher[5]) hervorgehen, so daß das einfache Benzoylieren nach der Methode von Schotten-Baumann oder auch nach anderen Methoden keineswegs mehr ein bequemes Mittel zur Charakterisierung komplizierter Harnstoffe sein dürfte.

Bei der vorliegenden Arbeit kam Benzoylchlorid mit und ohne Natronlauge, in der Hitze und in der Kälte auf 4-o-Tolylthiosemicarbazid und auf 4-o-Anisylthiosemicarbazid, welche ursprünglich zu ganz anderen Zwecken hergestellt worden waren, zur Einwirkung.

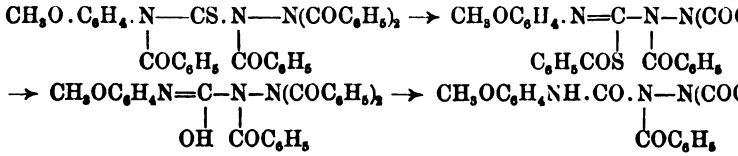
Arbeitet man nach der Methode von Schotten-Baumann mit guter Kühlung und überschüssigen Reagenzien, so erhält man in beiden Fällen gelbe *Tetrabenzoate* $Ar(C_6H_5CO)N.CS.N(C_6H_5CO).N(C_6H_5CO)_2$, welche beide relativ unbeständig sind. Das Anisylderivat ist so unbeständig, daß es nicht umkrystallisiert werden kann und daß sich schon beim Lagern, noch mehr beim

[1]) Vgl. Fromm und Nehring, B. 56, 1370 (1923).
[2]) B. 26, 2877 (1893). [3]) B. 32, 13 (1899). [4]) B. 37, 618 (1904).
[5]) B. 26, 2812 (1893) und B. 27, 615 (1894).

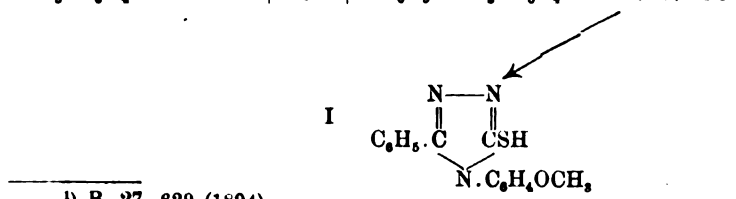
Digitized by Google

Umkrystallisieren, den gelben Krystallen allmählich weiße beimengen.

Um den Zerfall eines solchen Tetrabenzoates zu studieren, wurde das Anisylderivat in Chloroformlösung gekocht, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Da sich aus der farblosen Chloroformlösung krystallisierte Substanzen bisher nicht gewinnen ließen, wurde sie mit Alkali durchgeschüttelt und nun war im Alkali Schwefel und Benzoesäure nachweisbar, während aus der Chloroformlösung *Anisylsemicarbazid* gewonnen werden konnte. Nach diesen Ergebnissen scheint es, als wenn die vier Benzoylgruppen, welche bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann eintreten, in der gelben Verbindung sämtlich an Stickstoff gebunden sind. Bei der Umwandlung der gelben Verbindung in die farblose dürfte eine Benzoylgruppe vom Stickstoff an den Schwefel wandern und der so entstandene Stoff zerfällt bei der Einwirkung von Natronlauge in benzoesaures Natrium, Schwefelnatrium und das schwefelfreie Semicarbazid.



Behandelt man die beiden Arylthiosemicarbazide so, wie Pulvermacher[1]) das Allylthiosemicarbazid behandelt hat, so bildet sich in beiden Fällen ein Monobenzoat, dessen Benzoylgruppe ganz ohne Zweifel an das 1-N-Atom gebunden ist, weil diese Monobenzoylthiosemicarbazide die Fähigkeit verloren haben, mit Benzaldehyd Kondensationsprodukte zu geben. Wird das Monobenzoat des Anisylthiosemikarbazids auf dem Wasserbade vorsichtig mit einem Äquivalent Benzoylchlorid erhitzt, so spaltet es Wasser ab und verwandelt sich in *Thioanisylphenyltriazol*:



[1]) B. 27, 629 (1894).

Digitized by Google

Das eine verfügbare Wasserstoffatom dieses Triazols kann nach der Methode von Schotten-Baumann durch eine Benzoylgruppe ersetzt werden. Dasselbe Thioanisylphenyltriazol entsteht auch direkt, wenn 4-*Anisylthiosemicarbazid* mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt wird. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Pulvermachers[1]) sowie Marckwald und Botts[2]), aus denen hervorgeht, daß eines der beiden Produkte, welche beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenylthiosemicarbazid entstehen, das analoge Triazol darstellt.

Bei allen den Stoffen, welche bisher durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Thiosemicarbazide entstanden sind, bleibt das Verhältnis zwischen Stickstoff und Schwefel (oder Sauerstoff) das gleiche wie im Ausgangsmaterial, das heißt, auf ein Schwefelatom (oder Sauerstoffatom) kommen immer drei Stickstoffatome. Erhitzt man jedoch 4-o-Tolylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid, so erhält man andere Ergebnisse als beim analogen o-Anisylthiosemicarbazid, nämlich zwei Stoffe, in denen auf je ein Schwefelatom vier Stickstoffatome kommen. Beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

a) $2\,C_8H_{11}N_3S + 2\,C_6H_5COCl = C_{30}H_{24}O_2N_4S + H_2S + H_2N.NH_2 + HCl$

Beim Erhitzen mit einem geringeren Überschuß nach der Gleichung:

b) $2\,C_8H_{11}N_3S + C_6H_5COCl = C_{22}H_{20}N_4SO + H_2S + H_2N.NH_2 + HCl.$

In beiden Fällen wird also beim 4-o-Tolylthiosemicarbazid durch das Erhitzen mit Benzoylchlorid neben Schwefelwasserstoff und Salzsäure Hydrazin abgespalten; es ist auf keine Weise gelungen, die gleiche Abspaltung beim o-Anisylthiosemicarbazid hervorzurufen.

Spaltet sich aus zwei Molekülen 4-o-Tolylthiosemicarbazid ein Molekül Hydrazin ab, so entsteht Di-o-tolylhydrazodithiodicarbonamid

$$C_7H_7HNCS.NH.NH|H + H_2N.NH|CS.NHC_7H_7 = C_7H_7HNCS.NH.NH.CS.NHC_7H_7,$$

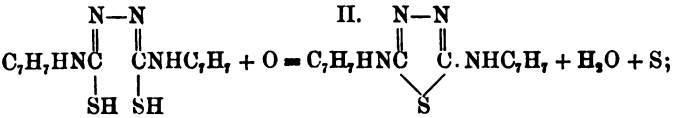
ein Stoff, der auch durch Einwirkung von o-Tolylsenföl auf o-Tolylthiosemicarbazid gewonnen werden kann:

$$C_7H_7HNCSNHNH_2 + SCNC_7H_7 = C_7H_7HNCSNHNHCSNHC_7H_7.$$

[1]) B. **26**, 2812 (1893) und B. 27, 615 (1894). [2]) B. **29**, 2914 (1896).

Digitized by Google

Dieser Stoff kann nach verschiedenen Verfahren, unter anderem auch durch Oydation, in das 3,5-Ditoluidino-4-thio-1,2-diazol (II) übergeführt werden.



Das Diazol liefert, wie vorauszusehen, ein Dibenzoat und mit diesem Stoff ist der Stoff $C_{30}H_{14}O_2N_4S$ identisch, welcher bei der Einwirkung überschüssigen Benzoylchlorids in der Hitze auf o-Tolylthiosemicarbazid entsteht.

Über die Konstitution des anderen Stoffes $C_{23}H_{20}ON_4S$, Schmelzp. 188°, welcher nach der Gleichung b) entsteht, kann bisher mit Sicherheit noch nichts ausgesagt werden. Ebensowenig über den Stoff, welcher aus ihm durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nach der Gleichung

$$C_{23}H_{20}SN_4O + 3H_2O = C_{16}H_{20}SO_2N_4 + C_7H_6O_2$$

entsteht.

Bereitet man Diarylhydrazodithiodicarbonamide nach einer von **Freund und Wischewiansky**[1]) gegebenen Vorschrift aus Arylsenföl und Hydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Natricumarbonatlösung, so erhält man in der Regel Gemenge von wenigstens drei Stoffen; nämlich dem gewünschten Diaryldithiodicarbonamid, einem Kondensationsprodukt desselben und von Arylthiosemicarbazid. Für die Gewinnung und Reindarstellung der Diarylhydrazodithiodicarbonamide erweist es sich daher als vorteilhafter, zunächst nach einer von **Pulvermacher**[2]) gegebenen Vorschrift aus Hydrazinhydrat und Arylsenföl das betreffende Arylthiosemicarbazid darzustellen, z. B.

$$CH_3OC_6H_4N{=}C{=}S + H_2N.NH_2 = CH_3OC_6H_4NHCSNHNH_2$$

und dieses dann abermals mit Arylsenfölen umzusetzen, z. B.

$$CH_3OC_6H_4NHCSNHNH_2 + S{=}C{=}NC_6H_4OCH_3 = CH_3OC_6H_4NHCSNHNHCSNHC_6H_4OCH_3.$$

Die Reaktionen verlaufen so glatt, daß es auf diesem Wege möglich ist, Diarylhydrazodithiodicarbonamide nicht nur mit zwei gleichen, sondern auch mit zwei verschiedenen Arylen herzustellen.

Das auf diese Art dargestellte Di-o-anisylhydrazodithiodicarbonamid und Di-o-tolylhydrazodithiodicarbonamid unterliegen denselben Kondensationsreaktionen, die von **Fromm und Nerz**[3]) beschrieben worden sind, und liefern dabei die entsprechenden Triazole und Thiodiazole.

---

[1]) B. **20**, 2677 (1887).
[2]) B. **26**, 2812 und B. **27**, 615 (1894).
[3]) A. **433**, 1 (1923).

Digitized by Google

Abkömmlinge des 4-o-Tolyl-thiosemicarbazids;

von *M. Soffner.*

4-o-Tolyl-thiosemicarbazid, $CH_3.C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$.

In derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung von Pulvermacher.[1]) Aus Alkohol. Schmelzp. 148°.

0,0788 g Subst.: 0,1520 g CO_2, 0,0447 g H_2O. — 3,670 mg Subst.: 0,743 ccm N (18°, 752 mm).

$C_8H_{11}N_3S$	Ber. C 53,04	H 6,08	N 23,20.
	Gef. „ 52,62	„ 6,35	„ 23,50.

4-Benzal-o-tolyl-thiosemicarbazon, $CH_3.C_6H_4NH.CS.NHN:CH.C_6H_5$.

Aus der eben beschriebenen Verbindung durch 1½stündiges Kochen unter Rückfluß mit der berechneten Menge Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln. Schmelzp. 159°.

0,1011 g Subst.: 0,0864 g $BaSO_4$. — 2,760 mg Subst.: 0,386 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{15}H_{15}N_3S$	Ber. S 11,90	N 15,61
	Gef. „ 11,74	„ 16,40.

4-Aceton-o-tolyl-thiosemicarbazon, $CH_3C_6H_4.NH.CS.NH.N:C(CH_3)_2$.

Aus dem Thiosemicarbazid durch Versetzen mit der berechneten Menge Aceton in heißer, alkoholischer Lösung. Aus Alkohol lange Prismen, die zu strahlenförmigen Büscheln zusammengeschlossen sind. Schmelzp. 182°.

5,750 mg Subst.: 0,978 ccm N (25°, 747 mm).

$C_{11}H_{15}N_3S$	Ber. N 19,01	Gef. 19,15.

Di-o-tolylhydrazodithiodicarbonamid,
$CH_3C_6H_4.NH.CS.NH.NH.CS.NHC_6H_4.CH_3$.

1,5 g o-Tolylsenföl werden mit einer Lösung von 3 g 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid in Alkohol ¾ Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Aus Alkohol, Schmelzp. 179°.

0,0845 g Subst.: 0,1813 g CO_2, 0,0435 g H_2O. — 0,2305 g Subst.: 0,3349 g $BaSO_4$. — 0,1325 g Subst.: 0,1819 g $BaSO_4$. — 4,785 mg Subst.: 0,705 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2$	Ber. C 58,14	H 5,49	S 19,39	N 16,96
	Gef. „ 58,53	„ 5,76	„ 19,95, 18,95	„ 16,68.

o-Tolyl-phenyl-hydrazodithiodicarbonamid,
$CH_3.C_6H_4NH.CS.NH.NH.CS.C_6H_5$.

a) 1,8 g 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid wird mit 1,3 g Phenylsenföl in absolut alkoholischer Lösung eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Schmelzp. 180°. Ausbeute 2,2 g.

[1]) B. 26, 2812.

Digitized by Google

b) 0,8 g 4-Phenylthiosemicarbazid wird mit 0,7 g o-Tolylsenföl in absolut alkoholischer Lösung eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Schmelzp. 180°.

3,760 mg Subst.: 0,587 ccm N (28°, 747 mm).

$C_{15}H_{16}N_4S_2$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,40.

o-Anisyl-o-tolyl-hydrazodithiodicarbonamid,

$CH_3O.C_6H_4NH.CS.NH.NHCSNH.C_6H_4.CH_3$.

0,25 g 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid werden mit 0,2 g o-Anisidylsenföl in absolut alkoholischer Lösung eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Aus Alkohol, Schmelzp. 164°.

0,1438 g Subst.: 0,2895 g CO_2, 0,0699 g H_2O.

$C_{16}H_{18}ON_4S_2$ Ber. C 55,49 H 5,20

Gef. „ 54,92 „ 5,44.

(3-Thio-4-toluido-5-toluidino)1,2,4-triazol.

Darstellung in gleicher Weise wie die entsprechende Phenylverbindung von Nerz durch Einwirkung von heißer Lauge. Aus Alkohol, Schmelzp. 180°.

0,1349 g Subst.: 0,1068 g $BaSO_4$ (Carius). — 3,250 mg Subst.: 0,531 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$ Ber. S 10,88 N 18,92

Gef. „ 10,87 „ 18,78.

Der Schwefel ist durch Bleioxydnatron abspaltbar.

(4-Tolyl-5-toluidino-3-mercaptobleiacetat)1,2,4-triazol.

Aus der alkoholischen Lösung der eben beschriebenen Substanz mit einer gesättigten, wäßrigen Bleiacetatlösung gefällt. Gelbes Pulver. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit verdünnter Essigsäure aufgekocht und mit Alkohol gewaschen. Schmelzp. über 350°.

3,555 mg Subst.: 0,332 ccm N (18°, 760 mm). — 0,0905 g Subst.: 0,0490 g $PbSO_4$. — 0,1287 g Subst.: 0,0701 g $PbSO_4$.

$C_{16}H_{18}N_4SO_2Pb$ Ber. N 10,00 Pb 36,90

Gef. „ 10,95 „ 36,99, 37,21.

(3,5-Ditoluidino-[4-thio-1,2-diazol]) II.

Aus Di-o-tolyl-hydrazodithiodicarbonamid durch Oxydation mit Jod in derselben Weise wie die entsprechende Phenylverbindung von Nerz.

0,1120 g Subst.: 0,0865 g $BaSO_4$ (Carius). — 3,205 g Subst.: 0,534 ccm N (27°, 747 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$ Ber. S 10,88 N 18,92

Gef. „ 10,60 „ 18,63.

3,5-Ditoluidino[4-thio-1,2-diazol]dibenzoat.

Aus der eben beschriebenen Verbindung nach Schotten-Baumann. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 252°.

Digitized by Google

0,0964 g Subst.: 0,0433 g $BaSO_4$ (Carius). — 2,905 mg Subst.: 0,297 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{30}H_{24}N_4SO_2$	Ber.	S 6,35	N 11,11
	Gef.	„ 6,17	„ 11,95.

Dieser Stoff wurde auch aus 4-o-Tolylthiosemicarbazid durch halbstündiges Kochen mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid gewonnen. Die erst gelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und wird nach dem Erkalten mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser ausgeschüttelt und mit Alkohol behandelt.

12,355 mg Subst.: 1,298 ccm N (20°, 749 mm). — 2,582 mg Subst.: 0,280 ccm N (24°, 751 mm). — 0,0936 g Subst.: 0,0426 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{30}H_{24}N_4SO_2$	Ber.	S 6,35	N 11,11
	Gef.	„ 6,27	„ 11,24, 11,31.

4-o-Tolylthiosemicarbazid-tetrabenzoat.

Aus 4-o-Tolylthiosemicarbazid durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann unter anfänglicher starker Kühlung; nachher mit Wasser waschen und mit Alkohol behandeln. Aus Alkohol-Chloroform, Schmelzp. 154°, gelb.

0,0662 g Subst.: 0,1755 g CO_2, 0,0286 g H_2O. — 6,892 g Subst.: 0,408 ccm N (17°, 750 mm). — 0,1017 g Subst.: 0,0348 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{56}H_{37}O_4N_3S$	Ber.	C 72,36	H 4,52	N 7,01	S 5,36
	Gef.	„ 72,32	„ 4,83	„ 6,88	„ 4,70.

4-o-Tolylthiosemicarbazid-monobenzoat.

Nach Pulvermacher.[1]) Aus Alkohol büschelförmig angeordnete Nadeln, Schmelzp. 138° nach dem Trocknen bei 60°.

5,550 mg Subst.: 0,709 ccm N (18°, 761 mm). — 0,1234 g Subst.: 0,0988 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{15}H_{15}ON_3S$	Ber.	N 14,74	S 11,23
	Gef.	„ 15,00	„ 11,00.

Verbindung $C_{23}H_{20}OSN_4$, Schmelzp. 188°.

3 g 4-o-Tolylthiosemicarbazid werden mit 7 g Benzoylchlorid übergossen und nach dem Aufhören der spontanen Reaktion etwa zwei Minuten bis zur klaren Lösung erhitzt; nach dem Erkalten wird die zähe Masse mit Alkohol behandelt. Aus Alkohol Tafeln, Schmelzp. 188°.

01391 g Subst: 0,3538 g CO_2, 0,0502 g H_2O. — 0,1076 g Subst.: 0,2738 g CO_2, 0,0475 g H_2O. — 0,1144 g Subst.: 0,2907 g CO_2, 0,0503 H_2O. — 0,1066 g Subst.: 0,2700 g CO_2, 0,0470 g H_2O. — 4,710 mg Subst.: 0,587 ccm N

[1]) B. 27, 629 (1894).

Digitized by Google

(13°, 742 mm). — 3,279 mg Subst.: 0,407 ccm N (13°, 746 mm). — 0,1834 g Subst.: 0,1103 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,0947 g Subst.: 0,0572 g $BaSO_4$ (Dennstedt).

Molekulargewichtsbestimmung (Naphthalin): $\Delta = 0{,}22°$, $L = 10$ g, $p = 0{,}1358$ g.

$C_{28}H_{20}ON_4S$	Ber. C 69,00		H 5,00	
	Gef. „ 69,84, 69,42, 69,32, 69,10;		„ 4,07, 4,94, 4,92, 4,93;	
	Ber. N 14,00		S 8,00	M 400
	Gef. „ 14,52. 14,54;		„ 8,26, 8,30;	„ 427.

Verbindung $C_{16}H_{20}SO_2N_4$, Schmelzp. 154°.

1 g des eben beschriebenen Stoffes wird mit 10 ccm doppelt normaler alkoholischer Kalilauge $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß im siedenden Wasserbad erhitzt, bis eine anfänglich beim Umschütteln beobachtete Blaufärbung nicht mehr auftritt. Nach dem Erkalten wird der Stoff mit Wasser gefällt. Aus Alkohol feine Nadeln, Schmelzp. 154°.

0,0982 g Subst.: 0,2072 g CO_2, 0,0405 g H_2O. — 3,510 mg Subst.: 0,504 ccm N (16°, 744 mm). — 2,522 mg Subst.: 0,375 ccm N (16°, 740 mm). — 0,1385 g Subst.: 0,0935 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{16}H_{20}O_2N_4S$	Ber. C 57,80	H 6,00	N 16,90		S 9,25
	Gef. „ 57,56	„ 4,62	„ 16,60, 17,10		„ 9,65.

Abkömmlinge des 4-o-Anisyl-thiosemicarbazids;

von *M. Frey.*

4-o-Anisyl-thiosemicarbazid,

$CH_3O.C_6H_4NH.CS.NH.NH_2$.

In derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung von Pulvermacher (a. a. O.). Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 156°. In Chloroform schwer löslich, sowohl in Alkali als auch in Säuren leicht löslich.

0,0821 g Subst.: 0,1453 g CO_2, 0,0439 g H_2O. — 0,0917 g Subst.: 0,1107 g $BaSO_4$. — 0,1085 g Subst.: 20,2 ccm N (15°, 757 mm).

$C_9H_{11}N_3SO$	Ber.: C 48,74	H 5,62	S 16,27	N 21,35
	Gef.: „ 48,27	„ 5,98	„ 16,58	„ 21,67.

Benzal-4-o-anisyl-thiosemicarbazon.

2 g 4-o-Anisyl-thiosemicarbazid werden mit 1,06 g Benzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Minuten gekocht. Lange asbestähnliche Nadeln, Schmelzp. 174°.

0,0839 g Subst.: 0,1925 g CO_2 und 0,0397 g H_2O. — 0,1331 g Subst.: 0,1092 g $BaSO_4$. — 0,1011 g Subst.: 12,9 ccm N (15°, 758 mm).

Digitized by Google

$C_{15}H_{15}ON_3S$	Ber.	C 62,90	H 5,63	S 11,18	N 14,68
	Gef.	„ 62,69	„ 5,17	„ 11,27	„ 14,87.

Aceton-4-o-anisyl-thiosemicarbazon.

4-o-Anisyl-thiosemikarbazid wird kurze Zeit mit Aceton gekocht. Glänzende Krystalle aus Alkohl. Schmelzp. 140°.

0,0860 g Subst.: 13,5 ccm N (24° und 757 mm)
$C_{11}H_{15}ON_3S$ Ber. N 17,71: Gef.: N 17,97.

Di-o-anisylhydrazodithiodicarbonamid.
$CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH.NHCSNHC_6H_4OCH_3$.

Dieser Stoff wurde zuerst aus Anisylsenföl, Hydrazinsulfat und Soda in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung von Freund und Wischewiansky.[1]) Da er aber durch o-Anisylthiosemicarbazid verunreinigt war, wurde er mit besserer Ausbeute an reinem Material auf dem Umwege über das Thiosemicarbazid dargestellt. 2 g 4-o-Anisyl-thiosemicarbazid werden mit 1,65 g o-Anisylsenföl in alkoholischer Lösung am Rückfluß erhitzt. Aus Alkohol, Schmelzp. 146°.

0,0738 g Subst.: 0,1426 g CO_2, 0,0346 g H_2O. — 0,0844 g Subst.: 0,1102 g $BaSO_4$. — 0,0758 g Subst.: 10,2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2O_2$	Ber.	C 53,04	H 5,01	S 17,80	N 15,47
	Gef.	„ 52,71	„ 5,24	„ 17,93	„ 15,65.

o-Anisyl-o-tolylhydrazodithiodicarbonamid.

2 g 4-o-Anisyl-thiosemicarbazid werden mit 1,5 g o-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückfluß gekocht. Schmelzp. 164; identisch mit der von Soffner oben beschriebenen Substanz.

0,0898 g Verbindung Subst.: 12,6 ccm N (22°, 758 mm).
$C_{16}H_{18}N_4S_2O$ Ber. N 16,18 Gef. N 16,19.

3-Thio-4-anisyl-5-anisidino-1,2,4-triazol.

Di-o-anisylhydrazodithiodicarbonamid wird $^3/_4$ Stunden lang mit verdünnter Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten unter Kühlung mit verdünter Salzsäure angesäuert. Aus Alkohol, Schmelzp. 208°.

0,0862 g Subst.: 0,1841 g CO_2, 0,0381 g H_2O. — 0,1468 g Subst.: 0,1053 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}N_4SO_2$	Ber.	C 58,17	H 5,49	S 9,69
	Gef.	„ 58,63	„ 4,95	„ 9,85.

3-Thio-4-anisyl-5-anisidylbenzoyl-1,2,4-triazolbenzoat.

Aus der eben beschriebenen Verbindung nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol. Schmelzp. 192°.

[1]) B. **26**, 28 (1893).

Digitized by Google

0,0754 g Subst.: 8,5 ccm N. (16°, 746 mm).

$C_{22}H_{18}N_4SO_2$ Ber. N 12,96 Gef. N 13,10.

4-Anisyl-5-anisidino-3-mercaptomercurichlorid-1,2,4-triazol.

Das Triazol wird in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Mercurichloridlösung einige Minuten gekocht. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol noch chlorhaltig. Schmelzpunkt über 350°.

0,1423 g Subst.: 10,1 ccm N (14°, 749 mm).

Ber. N 8,45 Gef. N 8,32.

Bleisalz des 3,5-Dithio-4-anisyl-1,2,4-triazols.

Beim Kochen von Di-o-anisidylhydrazodithiodicarbonamid mit verdünnter Natronlauge entsteht als Nebenprodukt 3,5-Dithio-4-anisyl-1,2,4-triazol, jedoch in so geringer Menge, daß es nicht isoliert werden konnte. Doch gelang es den Stoff durch ein Bleisalz zu charakterisieren, das aus den alkoholischen Mutterlaugen des Hauptproduktes mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt wird. Mit verdünnter Essigsäure gewaschen, Schmelzpunkt unscharf.

0,0820 g Subst.: 0,0563 g $PbSO_4$.

Ber. Pb 46,52 Gef. Pb 46,92.

3,5-Dianisidino-4-thio-1,2-diazol.

a) Aus Di-o-anisylhydrazodithiodicarbonamid durch Oxydation mit Jod in derselben Weise wie die entsprechende Phenylverbindung von Nerz.

b) Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Di-o-anisylhydrazodithiodicarbonamids bei mehr als einstündigem Kochen.

0,0773 g Subst.: 0,1651 g CO_2, 0,0407 g H_2O. — 0,0753 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{16}H_{16}N_4SO_2$	Ber. C 58,17	H 5,49	N 17,07
	Gef. „ 58,27	„ 5,89	„ 17,21.

3,5-Dianisidino-4-thio-1,2-diazol-dichlorhydrat.

Aus dem Thiodiazol durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure. Lange Nadeln.

0,0715 g Subst.: 8,9 ccm N (25°, 748 mm).

Ber. N 13,96 Gef. N 14,03.

3,5-Dianisidino-4-thio-1,2-diazol-benzoat.

Aus dem Thiodiazol nach Schotten-Baumann; aus Alkohol, Schmelzp. 240°.

0,0529 g Subst.: 5,6 ccm N. (13°, 755 mm).

Ber. N 12,96 Gef. N 12,84.

Digitized by Google

4-o-Anisylthiosemicarbazidtetrabenzoat.

In derselben Weise dargestellt wie das oben von Soffner beschriebene o-Tolylderivat. Einmal aus Chloroform mit Alkohol gefällt, gelbe Krystalle, Schmelzp. 154°.

0,0934 g Subst.: 0,2389 g CO_2, 0,0449 g H_2O.

$C_{36}H_{27}O_5N_3S$	Ber. C 70,44	H 4,6	
	Gef. „ 69,87	„ 5,37.	

4-o-Anisylsemicarbazidtribenzoat.

1 g Tetrabenzoat wird mit trockenem Chloroform einige Stunden am Wasserbad unter Rückfluß gekocht; aus der nun farblosen Chloroformlösung nach Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Wasser durch Abdunsten Krystalle. Aus Alkohol, Schmelzp. 136°.

0,0815 g Subst.: 0,2106 g CO_2, 0,0366 g H_2O. — 0,0762 g Subst.: 5,8 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{29}H_{23}O_5N_3$	Ber. C 70,57	H 4,69	N 8,52
	Gef. „ 70,49	„ 5,02	„ 8,63

4-o-Anisylthiosemicarbazidmonobenzoat.

Nach Pulvermacher. Aus Alkohol strahlenförmig angeordnete Nadeln, Schmelzp. 157°.

0,0771 g Subst.: 0,1684 g CO_2, 0,0356 g H_2O. — 0,0816 g Subst.: 10,2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3S$	Ber. C 59,77	H 5,018	N 13,95
	Gef. „ 59,58	„ 5,167	„ 14,14.

(3-Thio-4-anisyl-5-phenyl) 1,2,4-triazol (I).

a) 2 g 4-o-Anisylthiosemicarbazid werden mit 4,2 g Benzoylchlorid übergossen; das Reaktionsgemisch erwärmt sich und wird bis zur klaren Lösung höchstens eine Minute) erhitzt. Nach dem Erkalten mit Alkohol behandeln. Aus Alkohol weiße Krystalle, Schmelzp. 232°. Löslich in Alkohol und in Lauge, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Säuren. Mit konzentriertem Alkali bildet sich ein wasserlösliches Alkalisalz.

b) 1 g Monobenzoat wird mit Benzoylchlorid am Wasserbad erwärmt und dann mit Alkohol behandelt.

0,0881 g Subst.: 0,2057 g CO_2, 0,0382 g H_2O. — 0,0823 g Subst.: 10,3 ccm N (17°, 753 mm). — 0,0871 g Subst.: 0,0709 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}ON_3S$	Ber. C 63,6	H 4,6	N 14,8	S 11,3
	Gef. „ 63,7	„ 4,86	„ 14,6	„ 11,18

(3-Thio-4-anisyl-5-phenyl)-1,2,4-triazol-benzoat.

Aus dem eben beschriebenen Stoff nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol, Schmelzp. 176°.

0,0857 g Subst.: 0,2144 g CO_2, 0,0373 g H_2O. — 0,0808 g Subst. 0,9 ccm N (13°, 746 mm). — 0,0749 g Subst.: 0,0437 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{17}O_2N_3S$	Ber. C 68,17	H 4,42	N 10,8	S 8,27
	Gef. „ 68,2	„ 4,87	„ 10,86	„ 8,01

Digitized by Google

Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Antipyrins;

von *H. Thoms* und *J. Schnupp.*

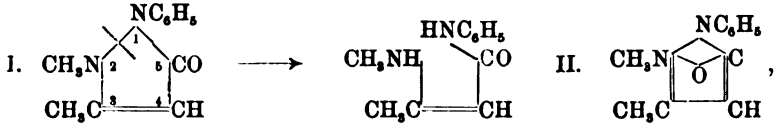
[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1923.)[1])

Seit der Darstellung des Antipyrins im Jahre 1883 durch Knorr hat es nicht an Versuchen gefehlt, Konstitutionsbeweise zu erbringen, die das Gesamtverhalten des Stoffes eindeutig erklären. Die wichtigsten Arbeiten dieser Art sind sowohl von Knorr[2]) selbst, wie von Michaelis[3]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden.

Die Anschauungen Knorrs können auf Grund seiner Arbeiten dahin zusammengefaßt werden, daß das Antipyrin ein (5)-Sauerstoffderivat des Pyrazolins, also eines dihydrierten Pyrazols, ist, in dem „valenzchemische Kräfte" die große Reaktionsfähigkeit bedingen.[4])

Für das Vorhandensein einer Doppelbindung in der Stellung 3, 4 spricht das durch die Aufspaltung des Antipyrins bei der Behandlung mit Natrium in siedender Toluollösung im Kohlensäurestrom entstehende β-Methyl-amidocrotonsäureanilid[5])



sowie die Entstehung des Isonitrosoacetessigsäuremethylphenylhydrazids beim Erhitzen von Nitrosoantipyrin mit Phenylhydrazin.[6])

---

[1]) Die Abhandlung war für Band 433 (Herzig-Band) bestimmt, kann aber wegen verspäteter Korrektur erst jetzt erscheinen. Die Schriftleitung.

[2]) A. **238**, 160, 205, 230 (1887); **293**, 1, 26, 27, 35 (1896); **328**, 62, 78 (1903).

[3]) B. **25**, 769 (1892); A. **320**, 45 (1901); **339**, 122 (1905); B. **31**, 3194 (1898); **32**, 2898 (1899); **33**, 2595 (1900).

[4]) Knorr, A. **293**, 34 (1896).

[5]) Knorr u. Duden, B. **25**, 769 (1892).

[6]) Knorr, A. **328**, 62 (1903).

Digitized by Google

Der Auffassung dieser Konstitution des Antipyrins standen aber verschiedene Reaktionen entgegen, so u. a. die Additionsfähigkeit von Halogenalkylen, die Bildung des Chlormethylats des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-chlorpyrazols bei der Behandlung von Antipyrin mit Phosphoroxychlorid.

Knorr[1]) hat mit viel Scharfsinn diese Reaktionen in einer Reihe von Arbeiten zu deuten und die Einwände gegen seine Formulierung des Antipyrins zu entkräften versucht.

Um dem Verhalten des Antipyrins in den beschriebenen Fällen eine eindeutigere Begründung zu geben, kam Michaelis[2]) auf Grund seiner Arbeiten über Pyrazolone, Thiopyrine und Selenopyrine zu der Ansicht, daß in dem Antipyrin das Anhydrid einer Phenolammoniumbase vorliege. Hiernach ist es so entstanden, daß sich unter Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid bildet, das der Molekel den Charakter eines Phenolbetains gibt (Formel II).

Dieser Auffassung, die besonders von E. von Meyer[3]) befürwortet wurde, stellten sich Patein und Dufou[4]) auf Grund ihrer Untersuchungen über das Verhalten des Antipyrins gegenüber Phenolen und Oxybenzoesäuren entgegen, während Einhorn[5]) sich für die Auffassung von Michaelis entschied.

Beim Vergleich der von Knorr und Michaelis am Schluß ihrer Arbeiten über das Gebiet der Pyrazolone vertretenen Theorien kommt man zu der Auffassung, daß sich beide darin nahe kommen, im Inneren der Antipyrinmolekel Bindungskräfte zu vermuten, die vom (2)-Stickstoff zum (5)-Sauerstoff hinwirken, und auf die alle abnormen Reaktionen dieses Stoffes zurückzuführen sind.

Während aber Michaelis als Folgerung seiner Theorie die Antipyrinmolekel aus dem Verbande der Pyrazolkörper gesondert heraustreten läßt und das Antipyrin zur Klasse der Betaine rechnet, nimmt Knorr nur „valenzchemische Kräfte“ als wirksam zwischen Stickstoff und Sauerstoff an, die ein „Fließen“ der Doppelbindungen ermöglichen.

---

[1]) A. **293**, 39 (1896).
[2]) A. **328**, 78 (1903); **331**, 197 (1904); **339**, 117 (1905); B. **36**, 3271 (1903).
[3]) J. pr. **54**, 214, Anmerk. (1896).
[4]) C. r. **121**, 532 (1895); **124**, 233 (1895).
[5]) A. **325**, 308 (1902).

Digitized by Google

Alle übrigen Arbeiten in neuerer Zeit suchen zu beweisen, daß die Carbonylgruppe in den Pyrazolonen nach bestimmter Richtung hin von dem (2)-Stickstoffatom beeinflußt wird, so daß sie gewissen Reagenzien gegenüber einen außerordentlichen Widerstand entgegenbringt.[1])

Trotz der großen Menge des bisher zusammengebrachten Beweismaterials für eine bestimmte Konstitutionsformel des Antipyrins, die in jeder Hinsicht seinem vielseitigen Verhalten Rechnung trägt, ist eine Entscheidung für eine der beiden in Frage kommenden (I und II) noch immer nicht endgültig erfolgt.

Wir haben nun versucht, auf dem Wege der katalytischen Hydrierung zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern.

Von den bekannten katalytischen Methoden waren es drei, die für diese Versuche in Frage kamen:

1. die katalytische Hydrierung nach Willstätter mittels Palladium[2]),
2. die von Skita mittels kolloidalen Palladiums[3]),
3. die katalytische Reduktion nach Sabatier und Senderens.[4])

Wir stellten unter Anwendung der drei Methoden Versuche an bestimmten Vertretern der Pyrazolgruppe und Pyrazolone an, um auf Grund eines systematischen Aufbaues festzustellen, wie weitgehend der Einfluß des (2)-Stickstoffatoms in den Pyrazolonen, besonders im Antipyrin, auf den Sauerstoff der Carbonylgruppe sich bemerkbar macht, ob hier eine Betainbindung unter Teilung der Molekel in zwei Ringe vorliegt, oder nur Valenzkräfte vom Stickstoff zum Sauerstoff hin tätig sind, die bei höherer Temperatur zurückgedrängt werden können.

Unter Zugrundelegung der Konstitutionsformel von Michaelis war hierbei zu erwarten, daß für die Pyrazolone vom Typus des Antipyrins die beiden erstgenannten Methoden negativ ausfallen und bei Anwendung der Methode von Sabatier eine sofortige Spaltung des Antipyrins unter gleichzeitiger

---

[1]) Rojahn, B. 55, 291 (1922) und Thielepape u. Speckstein, B. 55, 2930 (1922), Anwendung der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode auf die Pyrazole.

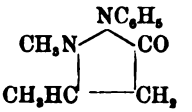
[2]) B. 41, 1475 (1908).

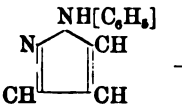
[3]) B. 42, 1627 (1909).

[4]) B. 44, 1984 (1911).

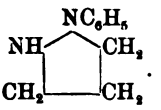
Digitized by Google

Anlagerung von Wasserstoff an die Kohlenstoffatome (3) und (4) eintreten würde, analog dem Verhalten des Isoxazolringes bei der Reduktion. Die Spaltung müßte dabei zwischen den beiden Stickstoffatomen unter gleichzeitiger Aufhebung der Brückenbindung des Sauerstoffs erfolgen. Bei Annahme der Knorrschen Pyrazolonformel konnte erwartet werden, daß unter geeigneten Bedingungen mittels der Methode von Sabatier lediglich eine Hydrierung des Antipyrins in der (3,4)-Stellung zum Dihydroantipyrin (III) erfolgte:

III. 

IV. 

V.

VI. 

Es wurde nun zunächst das Verhalten der Pyrazole gegenüber einer katalytischen Wasserstoffanlagerung nach Willstätter[1]) untersucht. Dabei war vorauszusehen, daß eine Hydrierung des Pyrazols und seiner Homologen bei genügender Reinheit der Präparate in Eisessiglösung sich ergeben würde.

Von den Pyrazolen wurden der katalytischen Hydrierung nach Willstätter unterworfen:

1. Das einfache Pyrazol[2]), $C_3H_4N_2$ (IV), das in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur zwei Atome Wasserstoff aufnahm und in das Pyrazolin $C_3H_6N_2$ (V) überging.

2. Das N-Phenylpyrazol, das sich ebenso bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in das N-Phenylpyrazolin überführen ließ (Formel IV und V).

Einer weiteren Wasserstoffaufnahme setzte das Phenylpyrazolin einen gewissen Widerstand entgegen, so daß bei gewöhnlicher Temperatur die Wasserstoffaufnahme sehr langsam vor sich ging.

Bei Erhöhung der Temperatur der Schüttelente auf 70 bis 80° ließ sich das Phenylpyrazolin indes sehr glatt in das entsprechende Phenylpyrazolidin (VI) überführen.

---

[1]) B. 45, 1471 u. 1477 (1912).

[2]) B. 23, 1105 (1890).

Digitized by Google

3. Das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol, das in seinem Verhalten dem N-Phenylpyrazol gleicht, allerdings mit der Einschränkung, daß die Aufnahme der beiden letzten Wasserstoffatome, also bis zum vollständig hydrierten Pyrazolidin, längere Zeit benötigt, als unter denselben Bedingungen beim Phenylpyrazolin. Es geht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen zuerst in das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolin und bei Erhöhung der Temperatur auf 70—80° in das unbeständige (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolidin über, entsprechend den Formeln IV, V, VI.

Die Verlangsamung der Wasserstoffabsorption ist hier zweifellos auf die Einwirkung der Methylgruppe am (3)-Kohlenstoffatom zurückzuführen.

Im allgemeinen zeigen also die Pyrazole dieselbe Leichtigkeit zur Wasserstoffanlagerung wie die Pyrrole. Die katalytische Hydrierung versagte jedoch sofort, sobald die Präparate nicht vollkommen rein waren.

Aus diesen Beobachtungen war für das Verhalten der Pyrazolone zu folgern:

1. Pyrazolone mit Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffen sind verhältnismäßig leicht zu den entsprechenden Dihydroverbindungen zu reduzieren.

2. Pyrazolone mit der —C=N-Gruppe sind erst bei erhöhter Temperatur und Erhöhung des Druckes hydrierbar.

Die Richtigkeit der zweiten Folgerung zeigte sich sofort, als das (1)-Phenylpyrazolon der katalytischen Hydrierung nach Willstätter unterworfen wurde. Bei einer Temperatur von 70—80° ging es in Eisessig-Alkohollösung unter ruhigem und gleichmäßigem Verlauf der Reaktion in das Dihydropyrazolon, das (1)-Phenyl-(5)-pyrazolidon, über.

Ebenso nahm, wenn auch wesentlich langsamer, das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon 2 Atome Wasserstoff auf unter Übergang in das bereits von Knorr und Duden[1]) dargestellte Phenylmethylpyrazolidon.

[1]) B. 25, 761 (1892).

Digitized by Google

Als dagegen Antipyrin unter denselben Bedingungen der katalytischen Hydrierung unterworfen wurde, zeigte es selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 80° und Steigerung des Druckes bis auf 15 cm Quecksilber in Lösungsmitteln keine Neigung zur Wasserstoffaufnahme. Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Katalyse auszuprobieren, wurde Antipyrin in allen bisher gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Palladium geschüttelt, jedoch ohne Erfolg. Dasselbe negative Ergebnis lieferten entsprechende Versuche nach der Methode von Skita mittels kolloidalen Palladiums sowohl in neutraler, wie in saurer Lösung. Verschiedene Versuche im Rührautoklaven unter Druck bis 15 und 20 Atmosphären und hoher Temperatur konnten nicht verwertet werden, da die Apparatur gegenüber hochempfindlichen Katalysatoren sich als unzweckmäßig erwies. Mit der von Schröter[1]) benutzten Apparatur zur katalytischen Reduktion mittels Nickel wäre zweifellos eine Hydrierung von Antipyrin zu erreichen gewesen.

Zwecks katalytischer Hydrierung nach Sabatier wurde Antipyrindampf unter geeigneten Bedingungen, ohne daß der Körper sich im Kolben zersetzen konnte, über ein bei 320 bis 350° reduziertes Nickel geleitet. Aus dem Destillat wurde in der Tat bei einer Reduktionstemperatur von 160—180° ein Dihydroprodukt des Antipyrins gewonnen, und zwar das nach der Knorrschen Formulierung zu erwartende Dihydroantipyrin oder (1)-Phenyl-(2, 3)-dimethyl-(5)-pyrazolidon, das ebenfalls von Knorr und Duden[2]) dargestellt worden ist.

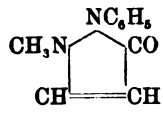
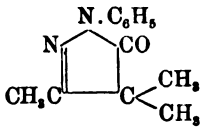
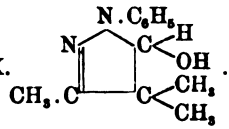
Bei Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 180—200° wurde das Antipyrin vollständig zum Phenyldimethylpyrazolidin reduziert. Erst nach beinahe $2^1/_2$stündiger Reduktionsdauer trat Zersetzung des Antipyrins ein, wobei sich der Geruch nach Methylamin bemerkbar machte. Im Destillat zeigte sich Anilin und ein Gemenge der verschiedensten Zersetzungsprodukte, die zum Teil schon durch die Zinkstaubdestillation des Antipyrins durch Knorr bekannt sind.[3])

Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß ein Antipyrinhomologes, das in (3)-Stellung nicht substituiert war, eine

[1]) A. 426, 1 (1922).
[2]) B. 25, 766 (1892).
[3]) Knorr, B. 17, 2041 (1884).

Digitized by Google

größere Leichtigkeit in der Wasserstoffanlagerung zeigen könnte, wurde das (1)-Phenyl-(2)-methyl-(5)-pyrazolon (VIII) nach Willstätter und Skita katalytisch behandelt. Das Resultat war dasselbe wie beim Antipyrin, also ebenfalls negativ.

VIII.  IX.  → X. 

Bekanntlich verliert nun das Antipyrin durch Substitution des (4)-Wasserstoffatoms durch negative Gruppen, wie z. B NO, an Stabilität. Um diesen Zustand der Molekel bei Gegenwart einer solchen Gruppe für eine Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur auszunutzen, schüttelte man das (4)-Nitrosoantipyrin mittels Palladium. Dabei wurde aber die Nitrosogruppe so schnell in die Aminogruppe übergeführt, daß eine Einwirkung auf den Pyrazolkern nicht möglich war.

Bei allen bisher genannten Pyrazolonen blieb die Carbonylgruppe bei der Behandlung mit katalytischem Wasserstoff stets intakt.

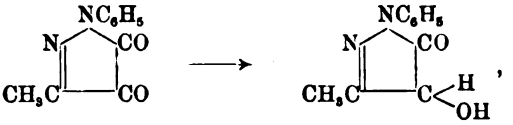
Im Gegensatz hierzu zeigte das (1)-Phenyl-(3, 4, 4)-trimethyl-(5)-pyrazolon (IX) die auffallende Erscheinung, daß es sich bei gewöhnlicher Temperatur und 10 cm Quecksilberüberdruck nach Willstätter sehr leicht zum Alkohol, dem (1)-Phenyl-(3, 4, 4)-trimethyl-(5)-oxypyrazolin (X) hydrieren läßt.

Diese Veränderung der Carbonylgruppe des Pyrazolons ist jedenfalls auf die Einwirkung der beiden Methylgruppen zurückzuführen, die den gesamten Charakter der Molekel verändern.

Sind dagegen die am (4)-Kohlenstoffatom befindlichen beiden Wasserstoffatome des Phenylmethylpyrazolons durch Sauerstoff ersetzt, so läßt sich nur dieser Sauerstoff reduzieren, während der (5)-Sauerstoff indifferent bleibt. Bei dieser Hydrierung geht das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon, das von Pschorr und Knorr[1]) zuerst dargestellt worden ist, sehr leicht und schnell in das (1)-Phenyl-(3)-methyl(-4)-oxy-(5)-pyrazolon[2]) über,

[1]) A. **289**, 194 (1887).
[2]) Knorr, Friedl. **3**, 941.

Digitized by Google



woraus hervorgeht, daß die Bindungsverhältnisse zwischen (5)-Sauerstoff und (5)-Kohlenstoff wesentlich anders geartet sind, als zwischen (4)-Sauerstoff und (4)Kohlenstoff, d. h. der (2)-Stickstoff wirkt auf die Valenzen des (5)-Sauerstoffs ein.

Das Resultat der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß

1. die (5)-Pyrazolone, die am (2)-Stickstoff methyliert sind, der katalytischen Wasserstoffaddition einen ziemlich großen Widerstand entgegensetzen, eine Tatsache, die nur beim Vorhandensein von innerhalb der Molekeln wirkenden und eine gewisse Spannung hervorrufenden Kräften zu erklären ist.

2. Die innere Bindung der vom Stickstoff zum Sauerstoff wirkenden Kräfte kann nicht in Form eines Brückensauerstoffs vorhanden sein, der den Gesamtcharakter der Molekel verändert, da bei höherer Temperatur und wahrscheinlich auch bei hohem Druck eine Wasserstoffaddition in der Stellung (3) und (4) möglich ist.

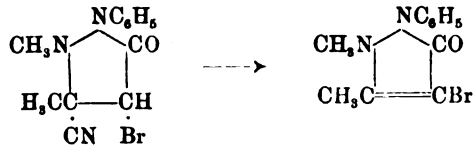
Diese Beobachtungen sprechen nun für die Auffassung der Konstitution des Antipyrins und seiner Homologen nach Knorr, da nur nach ihr eine Bildung von Dihydroantipyrin möglich ist. Diese Formulierung bedarf aber, um allen Ansprüchen gerecht zu werden, einer dahingehenden Modifizierung, die auch Knorr bereits angedeutet hat[1]), daß sie als „halbe Benzolformel" ohne Doppelbindung geschrieben wird, um dadurch anzuzeigen, daß infolge der intramolekular wirkenden Valenzkräfte ein „Fließen" der Doppelbindungen möglich ist.

Daß auf Grund von nach Knorr vorhandenen „valenzchemischen Kräften" eine gewisse Spannung in der Molekel des Antipyrins herrscht, beweist der Umstand, daß alle Produkte einer Anlagerung an die (3, 4)-Kohlenstoffatome das Bestreben haben, wieder in den „ungesättigten" Zustand unter Abspaltung zweier Atome überzugehen. So verliert das Dibromantipyrin Bromwasserstoff und geht in das Monobromid,

[1]) Knorr, A. **293**, 34 (1896).

Digitized by Google

das Anlagerungsprodukt von Stickstofftetroxyd an Kohlenstoff (3,4) unter Abspaltung von salpetriger bzw. Salpetersäure schon an feuchter Luft in das Nitroso- bzw. Nitroantipyrin über. Dasselbe Verhalten zeigt auch das Additionsprodukt vom Bromcyan, das bei gewöhnlicher Temperatur aus den Komponenten entsteht. Es geht ebenfalls unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in das bekannte Monobromantipyrin über:



Die bekannten Eigenschaften des Antipyrins hinsichtlich der Addition von Stoffen an Stickstoff und Sauerstoff gehen dem dihydrierten Produkt des Antipyrins vollkommen ab. Als starke Base bildet es wahre Halogenalkylate und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen. Es zeigt, wie bereits Duden[1]) erwiesen hat, eine ebenso große Beständigkeit, wie das Antipyrin und läßt sich über sein Tribromid in das Monobromantipyrin und durch Reduktion desselben in Antipyrin überführen. Es ist nach seinem allgemeinen Verhalten zum Typus der wenig reaktionsfähigen Piperidone zu rechnen.

Das Antipyrin stellt also ein heterovicinales Oxo-Derivat des dihydrierten Pyrazols dar. Es besitzt eine dipolare Struktur in Form einer „Ringdipolarität", die eine große Beständigkeit der Molekel bedingt und ist als (1)-Phenyl-(2,3)-dimethyl-(5)-oxo-(3,4)-dihydropyrazol zu kennzeichnen.

Beschreibung der Versuche.

I. Katalytische Hydrierung von Pyrazol, $C_3H_4N_2$.

Pyrazol vom Schmelzp. 70°, dargestellt aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink,[2]) wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Eisessig und wenig Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Palladiumkatalysator geschüttelt.

Der in diesem und in den folgenden Versuchen benutzte Katalysator war aus auf getrocknetem Bariumsulfat nieder-

[1]) Dissertation, Jena (1892), S. 36.
[2]) B. 23, 1105 (1890).

Digitized by Google

geschlagenem Palladiummohr mit einem Palladiumgehalt von 5 Proz. hergestellt.

0,5 g Pyrazol, gelöst in 30 ccm Eisessig und 10 ccm Alkohol nahmen innerhalb einer halben Stunde auf: 340 ccm Wasserstoff. Nach der Theorie waren auf $C_3H_4N_2$ berechnet: 325 ccm. Die bei der Reduktion beobachtete Temperatur war 18°. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdunsten des Alkohols wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: Bei 143—144° ging ein vollkommen farbloses Öl über mit einem an Kakao erinnernden Geruch, der bekanntlich dem Pyrazolin eigen ist.

Zur einwandfreien Identifizierung wurde das destillierte Öl in Eisessig mit der berechneten Menge Diazoniumchlorid gekuppelt. Das ausfallende Benzolazopyrazolin, $C_6H_5N=NC_3H_3N_2$ wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert und zeigte den für diese Substanz charakteristischen Schmelzp. 80°. Es krystallisiert in ziegelroten Prismen.[1])

0,1342 g Subst.: 0,3052 g CO_2, 0,0705 g H_2O. — 0,1350 g Subst.: 37,2 ccm N (18°, 758 mm).

$C_9H_{10}N_4$	Ber. C 62,10	H 5,79	N 32,18
	Gef. „ 61,95	„ 5,88	„ 32,24.

II. Katalytische Hydrierung von Phenylpyrazol, $C_3H_3N_2.C_6H_5$.

N-Phenylpyrazol wurde aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin dargestellt und nach dem Umkrystallisieren in einer Kältemischung nochmals fraktioniert. Es zeigte unter normalem Druck den konstanten Siedepunkt von 246°.[2])

2 g Substanz wurden in Eisessig (50 ccm) mit der entsprechenden Menge Palladium-Bariumsulfat geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte innerhalb 2 Stunden gleichmäßig. Nach Ablauf dieser Zeit verlangsamte die Aufnahme in starkem Maße. Erst auf Zusatz von neuer Menge Katalysator und gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur der Schüttelente auf 70—80° begann sich eine neue Wasserstoffabsorption bemerkbar zu machen, die nach $1^1/_2$—2 Stunden vollständig beendet war.

[1]) Wirsing, J. pr. (2), **50**, 546 (1894).
[2]) B. **20**, R. 329 (1887).

Digitized by Google

Aufgenommmen wurden 1280 ccm Wasserstoff. Berechnet waren für 4 Wasserstoffatome 1254 ccm.

In anbetracht der bekanntlich leichten Oxydierbarkeit der Pyrazolidine wurde im Wasserstoffstrom vom Katalysator abfiltriert und das Reduktionsprodukt nach der Methode von Anschütz im Wasserstoffstrom fraktioniert. Bei einem Quecksilberdruck von 18 mm ging bei einer Temperatur von 156 bis 158° ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das sich beim Stehen an der Luft langsam oxydierte.

Zur Identifizierung wurde die Base in Äther gelöst und allmählich unter Schütteln konzentrierte Salzsäure in nicht zu großer Menge hinzugegeben. Dabei fiel das salzsaure Phenylpyrazolidin,[1]) $C_9H_{12}N_2HCl$ aus, das nach dem Waschen mit Äther als weißes, krystallinisches Pulver erscheint.

0,1379 g Subst.: 0,2954 g CO_2, 0,0869 g H_2O. — 0,1530 g Subst.: 20,0 ccm N (19°, 760 mm). — 0,1429 g Subst.: 0,1109 g AgCl.

$C_9H_{12}N_2.HCl$	Ber.	C 58,52	H 7,09	N 15,18	Cl 19,21
	Gef.	„ 58,43	„ 7,04	„ 15,28	„ 19,20.

III. Hydrierung von (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol, $C_4H_5N_2.C_6H_5$.

Phenylmethylpyrazol wurde aus „technischem Pyrazolon" durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im Ölbad[2]) dargestellt. Die Reinigung dieses Pyrazols erforderte mehrfache Fraktionierung und darauffolgende Umkrystallisation, da bei nicht genügend gereinigter Substanz infolge der Giftwirkung des Schwefels aus Phosphorpentasulfid der Katalysator selbst keine Wasserstoffaufnahme zeigte.

2 g Substanz wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei einer Temperatur von 18° geschüttelt. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgte gleichmäßig ca. $3^1/_2$ Stunden, worauf bei Erhöhung der Temperatur auf 70—80° die Reduktion weitere 3 Stunden gleichmäßig anhielt. Aufgenommen wurden 1150 ccm. Berechnet waren auf 4 Wasserstoffatome 1120 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde im Vakuum fraktioniert wie beim Phenylpyrazol:

Unter 15 mm Druck ging bei 160—165° ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das sich sehr leicht oxydieren ließ. Es stellt das Tetrahydrophenylmethylpyrazol dar. Es zeigt nach der

[1]) Michaelis und Lange, A. 274, 316 (1893).
[2]) B. 24, R., 648 (1891).

Digitized by Google

Oxydation zum Pyrazolin die Eigenschaften des bereits von Knorr dargestellten Phenylmethylpyrazolins.[1])

0,1365 g Subst.: 0,3756 g CO_2, 0,0917 g H_2O. — 0,1470 g Subst.: 22,1 ccm N (19,5°).

$C_{10}H_{12}N_2$	Ber.	C 74,95	H 7,56	N 17,49
	Gef.	„ 75,06	„ 7,52	„ 17,57.

IV. Hydrierung von (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon, $C_9H_8N_2O$.

(1)-Phenylpyrazolon, vom Schmelzp. 118°, wurde in großen, farblosen Krystallen nach der von Michaelis verbesserten Methode aus Orthoameisensäureester und Malonsäurediäthylester und Kuppelung des Reaktionsproduktes mit Phenylhydrazin[2]) erhalten. Das Produkt zeigt von Anfang an einen hohen Grad von Reinheit.

Bei einer Temperatur von 70—80° erfuhren 1,5 g Substanz in alkoholischer Eisessiglösung eine Wasserstoffaufnahme von 435 ccm innerhalb $3^1/_2$ Stunden. Berechnet waren auf 2 Wasserstoffatome 426 ccm Wasserstoff.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdunsten des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt und die essigsaure Lösung mit Alkali bis zur stark basischen Reaktion versetzt. Es schied sich ein dunkelgefärbtes Öl ab, das bald erstarrte und mit Benzol ausgezogen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol erschien die Substanz in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 78°, bei der das Phenylpyrazolidon schmilzt.

Eine Probe der Substanz mit überschüssigem Eisenchlorid in Chloroformlösung gab Blaufärbung, eine für Pyrazolidone charakteristische Reaktion.[3])

V. Hydrierung von (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$.

Das von Kahlbaum bezogene „technische Pyrazolon" mußte mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert werden, bis es die erforderliche Reinheit zeigte.

2 g Substanz wurden in Eisessiglösung mit Palladium geschüttelt bei einer Temperatur von 70—80°. Innerhalb von $4^1/_2$—5 Stunden wurden bei einem Quecksilberüberdruck von

[1]) Knorr und Duden, B. **26**, 107 (1893).
[2]) A. **385**, 50 (1911). [3]) B. **28**, 630 (1895).

Digitized by Google

10 cm Quecksilber 530 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet waren für 2 Wasserstoffatome 515 ccm Wasserstoff.

Nach dem Abfiltrieren des Palladiums wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und zu der essigsauren Lösung die entsprechende Menge 10prozentige Natriumnitritlösung gegeben: In einer Kältemischung fiel in schönen, gelben Krystallen das (2)-Nitrosopyrazolidon aus, das den Schmelzp. 54—55° zeigte.[1])

0,1421 g Subst.: 0,3049 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,1320 g Subst.: 32,28 ccm N (20°, 759,2 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O_2$	Ber. C 58,51	H 5,41	N 20,49
	Gef. „ 58,44	„ 5,50	„ 20,52.

VI. Katalytische Reduktion des Antipyrins, $C_{11}H_{12}N_2O$.

1. Mittels Palladium-Bariumsulfat in der Ente bei gewöhnlicher Temperatur und bei einer Temperatur von 70—80° unter 10 cm Quecksilberdruck in folgenden Lösungsmitteln: Eisessig, Alkohol, Äther: negativ.

2. Mittels kolloidalen Palladiums in denselben Lösungsmitteln, sowie essigsaurer und schwefelsaurer Lösung: negativ.

3. Mit reduziertem Nickel: positiv.

Der zur Hydrierung verwandte Nickelkatalysator wurde aus reinem, alkalifreien Nickelhydroxyd, gefällt aus Nickelnitrat mit Alkali, dargestellt, zur besseren Filtration mit feinem Bimssteinstaub verrührt und in der Reduktionsröhre, auf Bimssteinstückchen aufgetragen, bei 320—350° mit Wasserstoff reduziert. Der so hergestellte Katalysator erwies sich als hochempfindlich.

10 g Antipyrin wurden in einem der Reduktionsröhre kurz vorgesetztem Kolben mit sehr kurzem und möglichst weitem Ansatzrohr über den Schmelzpunkt auf ca. 140° erhitzt und durch die Schmelze in möglichst breiter Fläche ein vorher erhitzter Wasserstoffstrom so hindurchgeleitet, daß er sich mit möglichst viel Antipyrindampf beladen konnte. Dieses Gemisch von Wasserstoff und Antipyrindampf wurde über den Katalysator bei einer Temperatur von 160—180° geleitet.

Bei dieser Temperatur ging im Laufe von einer Stunde ein fast farbloses Öl über, das in der Kälte zu nadelförmigen Krystallen erstarrte.

Löslichkeitsversuche dieses Reaktionsproduktes zeigten

[1]) Knorr und Duden, B. 25, 761 (1892).

Digitized by Google

folgendes Resultat: Substanz ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, löslich in Chloroform, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser.

Beim Lösen in siedendem Wasser und darauffolgendem Erkaltenlassen erschienen Krystalle, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 106,5° zeigten, den das Hydroantipyrin besitzt.

0,1351 g Subst.: 0,3440 g CO_2, 0,0892 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 17,95 ccm N (18°, 760,3 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O$	Ber. C 69,44	H 7,42	N 14,74
	Gef. „ 69,46	„ 7,39	„ 14,70.

Zur unzweideutigen Identifizierung wurde das pikrinsaure Salz des Hydroantipyrins dargestellt, das den bekannten Schmelzp. 146° zeigte.[1])

Bei weiterer Reduktionsdauer und Steigerung der Temperatur auf 180—220° ging zunächst ein hellbraunes Öl über, dem bald dunkler gefärbte Öle folgten, wobei sich der Geruch nach Methylamin bemerkbar machte. Eine Vakuumdestillation dieses Produktes ergab einen nach Anilin riechenden Vorlauf, der nicht näher untersucht wurde und ein unter 15 mm bei 105—108° übergehendes, goldgelbes Öl, das in der Kälte nicht erstarrte. Es zeigt stark basische, aber keine reduzierenden Eigenschaften.

0,1347 g Subst.: 0,3702 g CO_2, 0,1095 g H_2O. — 0,1350 g Subst.: 21,45 ccm N (18,6°, 760 mm).

$C_{11}H_{16}N_2$	Ber. C 75,00	H 9,15	N 15,91
	Gef. „ 74,96	„ 9,10	„ 16,06

Die Analyse stimmt für ein Phenyldimethylpyrazolidin. Es zeigt alle Eigenschaften des bereits synthetisch dargestellten (1)-Phenyl-(2)-methylpyrazolidins.[2])

VII. Hydrierung von (4)-Nitrosoantipyrin.

1,5 g Nitrosoantipyrin[3]) schüttelte man in Eisessig-Alkohollösung mit der berechneten Menge Katalysator. Innerhalb 10 Minuten wurden unter normalem Druck 320 ccm Wasserstoff aufgenommen, berechnet waren 324 ccm. Die Lösung

[1]) Knorr und Duden, B. **25**, 766 (1892).
[2]) A. **274**, 328 (1893). [3]) Knorr, A. **238**, 212 (1887).

Digitized by Google

entfärbte sich mit fortschreitender Wasserstoffabsorption. Nach der Entfärbung kam die Hydrierung zum vollständigen Stillstand und konnte auch nicht durch Zugabe von frischem Katalysator neu belebt werden.

Die filtrierte Lösung wurde in eine alkoholisch-essigsaure Lösung von Benzaldehyd gegossen. In kurzer Zeit schieden sich gelbe Krystalle aus, die den Schmelzp. 173° des bekannten Benzylidenaminoantipyrins zeigten.

0,1423 g Subst.: 0,3872 g CO_2, 0,0743 g H_2O. — 0,1311 g Subst. 16,30 ccm N (22,2°, 761 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O$	Ber.	C 74,19	H 5,88	N 14,43
	Gef.	„ 74,20	„ 5,84	„ 14,41.

VIII. Katalytische Reduktion des (1)-Phenyl-(3,4,4)-trimethyl-(5)-pyrazolons, $C_{12}H_{14}N_2O$ *zum Alkohol.*

Phenyltrimethylpyrazolon vom Schmelzp. 54° wurde[1]) aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin dargestellt und mit der entsprechenden Menge Palladiumkatalysator in Eisessiglösung geschüttelt unter einem Druck von 10 cm Quecksilber. Aufgenommen wurden von 2 g Substanz bei einer Reduktionsdauer von 3 Stunden 435 ccm Wasserstoff, berechnet waren 426 ccm.

Die abfiltrierte Lösung verdünnte man mit Wasser, wobei sich allmählich das (5)-Oxypyrazolin ausschied. Nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin zeigte die Substanz den Schmelzp. 118°, den das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol reduzierte Produkt zeigt. Alle Eigenschaften des so dargestellten Pyrazolinalkohols stimmen mit denen des von Knorr dargestellten (1)-Phenyl-(3,4,4)-trimethyl-(5)-oxypyrazolins überein.[2])

IX Katalytische Reduktion von (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon, $C_{10}H_8N_2O_2$.

(4)-Ketophenylmethylpyrazolon aus Nitrosodimethylanilin und Phenylmethylpyrazolon[3]) wurde in Eisessiglösung mit

[1]) Knorr, A. 238, 166 (1887).
[2]) Knorr, B. 36, 1275 (1903).
[3]) F. Sachs und H. Barschall, B. 35, 1438 (1902).

Digitized by Google

Palladium geschüttelt. Innerhalb von 2 Stunden nahmen 2 g Substanz bei 10 cm Quecksilberdruck 365 ccm Wasserstoff auf, berechnet waren 358 ccm.

Beim vorsichtigen Neutralisieren scheidet sich der Alkohol als gelblicher Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 190° zeigt.[1])

0,1350 g Subst.: 0,3127 g CO_2, 0,0636 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 17,05 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$	Ber. C 63,13	H 5,30	N 14,74
	Gef. „ 63,18	„ 5,27	„ 14,79.

X. Anlagerung von Stickstofftetroxyd an Antipyrin.

5 g Antipyrin wurden in viel Petroläther gelöst und unter 0° abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung gab man allmählich 2,8 g Stickstofftetroxyd in Petroläther gelöst hinzu. Die sich ausscheidende krystallinische Masse ist braun gefärbt und zersetzt sich beim längeren Liegen an feuchter Luft.

Nach dem Auswaschen mit Petroläther und Trocknen auf dem Tonteller im Vakuumexsiccator fiel die Substanz in kleine, quadratische Krystalle von brauner Farbe auseinander. Mit Wasser zusammengebracht, zerfiel sie in Nitroantipyrin und Nitrosoantipyrin.

Das entstandene schwach gelblich gefärbte Nitroantipyrin zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 273°.

0,1362 g Subst.: 0,2824 g CO_2, 0,0585 g H_2O. — 0,1472 g Subst.: 22,87 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_3$	Ber. C 56,63	H 4,76	N 18,02
	Gef. „ 56,57	„ 4,81	„ 18,00.

Das (4)-Nitrosoantipyrin wurde an der Grünfärbung der Krystalle erkannt.[2])

XI. Anlagerung von Bromcyan an Antipyrin.

5 g Antipyrin wurden fein zerrieben und die abgewogene Menge Bromcyan im Verhältnis 1 : 1 in ätherischer Lösung zugegeben.

Unter schwacher Erwärmung ging Antipyrin in Lösung. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Beim Lösen in heißem Wasser zeigte die Substanz

---

[1]) Pschorr, Dissertation, Jena 1894, S. 28.

[2]) Knorr, B. 17, 2039.

Digitized by Google

einen starken Geruch nach Cyanwasserstoff. Aus der wäßrigen Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln vom Schmelzp. 117° aus.

Eine Probe der Substanz zeigte die Anwesenheit von Brom. Da der Schmelzpunkt auf Monobromantipyrin stimmte, wurde eine Brom- und Stickstoffbestimmung gemacht, die bewies, daß sich das Bromid des Antipyrins gebildet hatte.

0,1453 g Subst.: 0,1020 g AgBr. — 0,1322 g Subst.: 12,1 ccm N (18°, 758 mm).

Geschlossen am 24. November 1923.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google